This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.



Title: printed circuit board and manufacturing method thereof

Abstract:

A printed circuit board including a layout 31 for soldering and an insulating layer 38 on the layout 31. A plurality of notches 36, 37 is formed in the insulating layer 38 to receive solder. The layout 31 includes a rough surface 32, made of copper etched by organic acid, and the insulation layer 38 on the rough surface 32. In the printed circuit board, solder bumps between the layout and the insulating layer are continuous, thus avoiding damage.

[51] Int. Cl7

H05K 3/34 H05K 3/46

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99810416.7

[43]公开日 2001年10月3日

[11]公开号 CN 1316175A

[22]申请日 1999.7.1 [21]申请号 99810416.7

[30]优先权

[32]1998.7.8 [33]JP [31]208671/1998

[32]1999.4.30 [33]JP [31]123926/1999

[32]1999.5.20 [33]JP[31]139539/1999

[86]国际申请 PCT/JP99/03556 1999.7.1

[87]国际公布 WO00/03570 日 2000.1.20

[85]进入国家阶段日期 2001.2.28

[71]申请人 伊比登株式会社

地址 日本岐阜县

[72]发明人 袁本镇 钟 晖

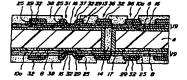
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 代理人 王景朝 钟守期

权利要求书 3 页 说明书 38 页 附图页数 19 页

[54]发明名称 印刷电路板及其制造方法

[57]摘要

印刷电路板(39)包括用于焊盘的布线(31),和布线(31)上的防焊层(38),防焊层(38)中形成的用于放置焊料的开口(37、36)。布线(31)包括用含铜的络合物和有机酸的蚀刻液处理形成的粗糙表面(32),和设在粗糙表面(32)上的防焊层(38)。印刷电路板中,细线布线与防焊层之间的焊料凸点形成面积中能得到紧密而牢固的接触,以防止电连接损坏。



知识产权出版社出版

权利要求书

1. 印刷电路板,包括焊盘用的布线、该焊盘用的布线上形成的防焊层、和防焊层中形成的用于放置焊料体的开口部分,其中,焊盘用的布线有以含铜 (II) 络合物和有机酸的蚀刻液进行蚀刻处理形成的粗糙表面,而所述防焊层设在粗糙表面上。

5

10

15

25

- 2. 印刷电路板,包括焊盘用的布线、焊盘用的布线上形成的防焊层、和防焊层中形成的用于放置焊料体的开口部分,其中,布线有粗糙表面,所述粗糙表面有许多锚状凸起部分和凹坑部分以及隆起的垄埂,这些锚状凸起部分、凹坑部分和隆起的垄埂呈分散状态,相邻的锚状凸起部分经隆起的垄埂而相互连接,凹坑部分被锚状凸起部分和隆起的垄埂包围,而防焊层设于该粗糙表面上。
- 3. 印刷电路板,包括焊盘用的布线、焊盘用的布线上形成的防焊层、和防焊层中形成的用于放置焊料体的开口部分,其中,焊盘用的布线有以含铜 (II) 络合物和有机酸的蚀刻液蚀刻处理形成的粗糙表面,所述粗糙表面用选自钛、锌、铁、铟、铊、钴、镍、锡、铅、铋和贵金属中的至少一种金属制成的金属层覆盖,而防焊层设在该金属层上。
- 4. 印刷电路板,包括焊盘用的布线、焊盘用的布线上形成的防焊层、和防焊层中形成的用于放置焊料体的开口部分,其中,布线有粗糙表面,该粗糙表面有许多锚状凸起部分和凹坑部分以及隆起的垄埂,这些锚状凸起部分、凹坑部分和隆起的垄埂呈分散状态,相邻锚状凸起部分经隆起的垄埂相互连接,凹坑部分被锚状凸起部分和隆起的垄埂包围,该粗糙表面用选自钛、锌、铁、铟、铊、钴、镍、锡、铅、铋和贵金属中的至少一种金属制成的金属层覆盖,而防焊层设于金属层上。
- 5. 按权利要求 1 至 4 中任一项的印刷电路板,其中,焊盘用的布线的线宽不大于 50 μm。
- 6. 按权利要求 3 至 5 中任一项的印刷电路板,其中,金属层厚度是 0.01 至 1 μm。
- 7. 按权利要求 2 至 4 的印刷电路板,其中,凹坑部分是将金属晶粒 蚀刻形成的。
- 8. 按权利要求 2 或 4 的印刷电路板,其中,凹坑部分形成为近似多 边形形状。

- 9. 按权利要求 2 或 4 的印刷电路板,其中,隆起的垄埂是相邻的金属晶粒脱落而形成的。
- 10. 按权利要求 2 或 4 的印刷电路板,其中,隆起的垄埂是分支的。
 - 11. 按权利要求 2 或 4 的印刷电路板,其中,隆起的垄埂是锐化的。
 - 12. 按权利要求 2 或 4 的印刷电路板,其中, 锚状凸起部分是蚀刻该锚状凸起部分周围的金属晶粒而形成的。
- 13. 按权利要求 2 或 4 的印刷电路板,其中,锚状凸起部分是分散的并由凹坑部分和隆起的垄埂包围。

15

- 14. 按权利要求 1 至 4 中任一项的印刷电路板,其中,所述粗糙表面的最大粗糙度 (Rmax) 是 0.5 至 10 μm。
- 15. 按权利要求2或4的印刷电路板,其中,粗糙表面上每25 μm² 面积中平均有2至100个锚状凸起部分,2至100个凹坑部分。
- 16. 印刷电路板,包括焊盘用的布线、焊盘用的布线上形成的防焊层、和防焊层中形成的用于放置焊料体的开口部分,其中,布线有粗糙表面,焊盘用的布线上设置防锈层,而防焊层设在防锈层上。
- 17. 印刷电路板,包括焊盘用的布线、焊盘用的布线上形成的防 20 焊层、和防焊层中形成的用于放置焊料体的开口部分,其中,布线有 粗糙表面,该粗糙表面上设置防锈层用的以选自钛、锌、铁、铟、铊、 钴、镍、锡、铅、铋和贵金属中的至少一种金属制成的金属层,防锈 层设在该防锈层用的金属层上,而防焊层设于防锈层上。
 - 18. 按权利要求 16 或 17 的印刷电路板,其中,粗糙表面用氧化- 还原处理、化学镀处理或蚀刻处理形成。
 - 19. 按权利要求 16 或 17 的印刷电路板,其中,粗糙表面为 Cu-Ni-P合金构成的粗糙层。
 - 20. 按权利要求 16 或 17 的印刷电路板,其中,该粗糙表面是用含铜 (II) 络合物和有机酸的蚀刻液蚀刻形成的。
- 30 21. 按权利要求 16 至 20 中任一项的印刷电路板,其中,防锈层含选自 1, 2, 3-苯并三唑,甲苯基三唑及其衍生物中的至少一种防锈

剂。

- 22. 印刷电路板的制造方法,所述电路板包括焊盘用的布线、焊盘用的布线上形成的防焊层、防焊层中形成的用于放置焊料体的开口部分,所述制造方法包括用含铜(II)络合物和有机酸的蚀刻液处理焊盘用的布线,在该焊盘用的布线上形成粗糙表面,用选自钛、锌、铁、铟、铊、钴、镍、锡、铅、铋和贵金属中的至少一种金属制成的金属层叠盖该粗糙表面,并在该金属层上形成防焊层。
- 23. 按权利要求 22 的方法,其中,粗糙表面在金属层形成之前,于 50 至 250℃温度下进行热处理。
- 24. 印刷电路板的制造方法,所述电路板包括焊盘用的布线,焊盘用的布线上形成的防焊层,防焊层中形成的用于放置焊料体的开口部分,所述制造方法包括下述步骤:
 - (a) 在焊盘用的布线上形成粗糙表面:
 - (b) 在焊盘用的布线的粗糙表面上形成防锈层;
 - (c) 在防锈层上形成防焊层;
 - (d) 在防焊层和防锈层中形成开口部分;以及
 - (e) 在开口部分上形成焊料凸点。
 - 25. 按权利要求 24 的方法,其中,焊盘用的布线在步骤 (b) 之后和步骤 (b) 之前于 50 至 250℃温度下进行热处理。
- 20 26. 按权利要求 24 的方法,其中,在步骤 (a) 之后,将粗糙表面以防锈层用的、选自钛、锌、铁、铟、铊、钴、镍、锡、铅、铋和 贵金属中至少一种金属制的金属层覆盖。
 - 27. 按权利要求 26 的方法,其中,焊盘用的布线在金属层形成之前,于50至 250℃温度下进行热处理。

10

说 明 书

印刷电路板及其制造方法

技术领域

5

20

30

本发明涉及印刷电路板,更具体地涉及能提高用于焊盘的布线、防焊层和焊料凸点之间粘接性能和粘接强度的印刷电路板及其制造方法。

背景技术

近年来,以对多层电路板的高密度需要的观点看,所谓的复合多 层电路板受到极大的关注。例如用 JP-B-4-55555 所公开的方法制 造这种复合多层电路板。

按该方法,把用于化学镀的光敏粘接剂涂到基板芯上,经干燥,曝光和显影构成带作为通孔的开口的层间绝缘树脂层,由此制成绝缘材料。之后,用氧化剂等处理层间绝缘树脂层的表面使其粗糙,并在粗糙处理后的表面上设置防镀材料,之后,在非防镀材料部分经化学镀覆而形成包含通孔的双层布线图形。这些步骤重复多次,制成多层复合电路板。

这种印刷电路板中,焊料凸点设置在作为表面层焊盘用的各个布线上,电路板经焊料凸点连接到 IC 芯片。为了保护作为表面层的焊盘布线,并防止焊料凸点之间熔合,在印刷电路板中设置防焊层。

而且,为了提高印刷电路板中防焊层与焊盘的布线间的粘接性能,需对用于焊盘的布线表面进行粗糙化处理。用石墨化还原处理法,用硫酸-过氧化氢腐蚀法,用铜-镍-磷针形合金镀等方法来进行布线粗糙化处理。

25 本发明要解决的问题

近年来,用细线布线技术构成印刷电路板中的布线受到关注,因 为,用这种细线能使布线达到高度致密化。

但是,在这种细线布线中,布线与防焊层之间的接触面积变得很小,因此,布线与防焊层之间的粘接性能也降低了。特别是以稀疏布线密度状态把布线设置在印刷电路板的表面层中时,布线与防焊层之间的粘接性能更差。

而且,在焊盘的细线布线中难以保持焊料凸点的强度,因此,会 引起焊料凸点脱落。

而且,本发明人证实,如果细线布线的粗糙化表面被氧化腐蚀等作用损坏,它与防焊层的粘接性能更会显著变坏。特别是,当布线按 5 稀密度状态设置在印刷电路板的表面层中时,布线与防焊层之间的粘接性能会更差。

因此,本发明的目的是提供一种印刷电路板,其中,能提高细线布线与防焊层之间的粘接性能,这些布线很强地粘附于防焊层上,即 使形成焊料凸点的部分也不会剥离,也不会引起连续性变坏。

本发明的另一目的是提供一种印刷电路板,能使焊盘用的布线与 焊料凸点之间的粘接部分的强度保持在更高水平,并防止焊料凸点脱落。

发明的公开内容

10

20

按本发明的印刷电路板包括焊盘用的布线、在该焊盘布线上形成的防焊层、和该防焊层中形成的用于放置焊料体的开口部分,其中,焊盘用的布线有用含铜 (II) 络合物和有机酸的蚀刻液处理而形成的粗糙表面,防焊层设置在粗糙表面上。

此外,按本发明的印刷电路板还包括焊盘用的布线、在该焊盘布线上形成的防焊层、防焊层中形成的用于放置焊料体的开口部分,其中,布线有粗糙表面,粗糙表面有许多锚状凸起部分和许多凹坑部分以及隆起的垄埂,这些锚状凸起部分、凹坑部分和隆起的垄埂按分散状态形成,相邻的锚状凸起部分经隆起的垄埂而相互连接,凹坑部分被锚状凸起部分和隆起的垄埂包围,防焊层设在粗糙表面上。

此外,按本发明的印刷电路板包括焊盘用的布线、该焊盘布线上形成的防焊层、和防焊层中形成的用于放置焊料体的开口部分,其中,焊盘的布线有用含铜 (II) 络合物和有机酸蚀刻液处理形成的粗糙表面,用选自钛、锌、铁、铟、铊、钴、镍、锡、铅、铋和贵金属中的至少一种金属层覆盖该粗糙表面,防焊层设置在该金属层上。

此外,按本发明的印刷电路板包括焊盘用的布线、在该焊盘布线上形成的防焊层、防焊层中形成的用于放置焊料体的开口部分,其中,布线有粗糙表面,粗糙表面有许多锚状凸起部分和凹坑部分和隆起的

奎埂部分,这些锚状凸起部分和凹坑部分和隆起的垄埂呈分散状态,相邻的锚状凸起部分经隆起的垄埂而相互连接,凹坑部分被锚状凸起部分和隆起的垄埂包围,用选自钛、锌、铁、铟、铊、钴、镍、锡、铅、铋和贵金属中至少一种金属层覆盖该粗糙表面,防焊层设置在该金属层上。

此外,按本发明的印刷电路板包括焊盘用的布线、该焊盘布线上 形成的防焊层、防焊层中形成的用于放置焊料体的开口部分,其中, 布线有粗糙表面,并包括设在焊盘用的布线上的防锈层,和设置在该 防锈层上的防焊层,以及其制造方法。

而且,按本发明的印刷电路板包括焊盘用的布线、该焊盘布线上形成的防焊层、防焊层中形成的用于放置焊料体的开口部分,其中,布线有粗糙表面,并包括设在粗糙表面上的用选自钛、锌、铁、铟、铊、钴、镍、锡、铅、铋和贵金属中至少一种金属制成的防锈层用的金属层。设在防锈层用的金属层上的防锈层、和设在防锈层上的防焊层,以及其制造方法。

10

15

20

25

30

为了提高多层印刷电路板的表面层与防焊层之间的粘接性能和粘接强度,并提高多层印刷电路板的表面层与焊盘之间的粘接性能和粘接强度,本发明人对布线表面的粗糙处理方法进行了各种研究。本发明人特别研究了石墨化还原处理、用硫酸-过氧化氢等的腐蚀处理、铜-镍-磷针形合金镀膜法,来满足提高以不大于 50 μm 的细线形成的布线与防焊层之间的粘接性能和粘接强度、以及布线与焊料凸点之间的粘接性能和粘接强度,防止其剥离和脱落的要求。焊料凸点与焊盘之间的粘接强度,防止其剥离和脱落的要求。

结果,意外地证实,石墨化还原处理和用硫酸-过氧化氢等蚀刻处理不适合于焊盘用的细线布线表面粗糙化处理。在石墨化还原处理、用硫酸-过氧化氢等蚀刻处理的情况下,若用不超过 50 μm 的细线构成稀疏布线密度,已证实,布线与防焊层之间的接触面积因粗糙表面上形成的凸起部分而变得很小,并不能提高防焊层的粘接力。特别证实在热循环条件下布线密度稀的部分防焊层会脱落。而且,用石墨化还原处理等会使焊盘中的贵金属层剥离或龟裂,导致焊料凸点脱落。

而且,已经证实,经镀覆铜-镍-磷针形合金而形成粗糙层时,

能使布线与防焊层之间有优良的粘接性能,甚至在不粗于 50 µm 的细线中,特别是其布线密度稀的部分,均有足够的粘接力。但是,经镀覆形成的粗糙层,在细线密度变高的情况下,淀积的针形合金在层间树脂绝缘层上延伸,会使布线相互接触而造成短路。

用镀铜-镍-磷针形合金构成粗糙层时,为了防止因针形合金延伸而造成的不正常淀积,必须严格保持和控制镀液。

而且,用曝光和显影来除去形成焊料凸点部分中树脂构成的防焊层。这种情况下,由于铜一镍一磷针形合金构成的粗糙层中的针形凸起挤在一起,使凸起之间的距离很窄,因此证实,当用曝光和显影来除去防焊层,以形成构成焊料凸点的部分时,用来除去显影溶液或留树脂的氧化剂溶液或碱性溶液流不进开口部分,因此,凸起之间存在的树脂使形成防焊层的树脂中有机残留物留在开口部分的底部中。这种有机残留物会使开口部分中焊盘用的布线与焊料凸点下的金属之间连续性变坏或断开。而且,有机残留物使焊盘中贵金属层不能形成层或形成很差,由此降低了焊盘与焊盘布线之间的粘接强度。

根据以上的知识,本发明人还研究了其它粗糙处理法。因此,发现了用含铜 (II) 络合物和有机酸的蚀刻液处理布线表面而形成的粗糙表面,对形成防焊层的树脂有优良的粘接性能,对紧靠焊料凸点下的金属有优良的粘接性能,并且很适合焊料凸点形成,由此完成了本发明。

20

25

30

按本发明的印刷电路板中,在布线上形成用上述蚀刻液形成的有给定粗糙形状的粗糙表面,并经该粗糙表面设置防焊层。也可用铜一镍-磷针形合金镀覆在以不粗于 50 μm 的细线进行高密度布线的表面上形成粗糙表面而不引起连续性变坏。

而且, 粗糙表面与防焊层有优良的粘接性能, 在除掉形成焊料凸点部分的防焊层, 以构成布线与防焊层之间的小接触面积时, 保证布线与防焊层之间有足够的粘接性能, 甚至在用细线布线稀布线密度状态下的印刷电路板中, 布线与防焊层之间也有优良的粘接性。

而且,当为形成用于构成焊料凸点的开口部分而除去防焊层时, 粗糙表面上的残留树脂较少,因此,粗糙表面与紧靠焊料凸点下的金 属之间有优良的粘接性能,不会引起形成焊料凸点部分的连续性变坏。 另一方面,为了提高焊料凸点的强度,本发明人详细研究了焊盘 用的布线的粗糙表面。

结果,本发明人发现,用氧化、腐蚀等方法可明显损坏上述粗糙表面。根据本发明人的研究,证实粗糙表面会变坏,表面上的不均匀 5 部分的强度明显下降,不均匀部分会被例如酸,碱等溶剂溶解。粗糙表面的这种损坏使防焊层与粗糙表面之间、或粗糙表面与紧靠焊料凸点下的金属之间的粘接强度明显减弱,并使它们之间剥离。

按上述知识,为了提高防焊层与粗糙表面之间、或粗糙表面与紧 靠焊料凸点下的金属之间的粘接强度,并防止剥离,发明人进一步研 究了对粗糙表面的处理方法。

10

15

20

25

结果,发明人发现,用选自钛、锌、铁、铟、铊、钴、镍、锡、铅、铋和贵金属中的至少一种金属的金属层覆盖粗糙表面,可明显提高制成的印刷电路板中焊料凸点的强度,并在金属层上设置防焊层,结果,完成了本发明。

发明中,金属层能防止粗糙表面氧化、腐蚀等,也能防止粗糙表面的表面损坏。按本发明,金属层保护了粗糙表面的不均匀部分,当粗糙表面浸在例如酸、碱等溶剂中时,金属层可防止粗糙表面中的不均匀部分被这些溶剂溶解。

按本发明,金属层能防止粗糙表面的强度下降,而且,被金属层 覆盖的粗糙表面能保持它的形状和强度。能消除粗糙表面与防焊层之 间的剥离,焊盘中不形成或很少形成金属层。

在防焊层与焊料凸点设置中,与没用金属层覆盖的粗糙表面相比,用金属层覆盖的粗糙表面中,不会引起粗糙表面的表面损坏,因此,粗糙表面的形状变得一致,并能防止粗糙表面被化学氧化或溶解。

采用这种粗糙表面的印刷电路板中,能明显提高焊盘用的布线与焊料凸点之间的粘接强度。例如,能使焊料凸点的剪切强度至少提高10%。而且,甚至在可靠性试验中,也不会引起防焊层剥离、金属层剥离、龟裂、和不会引起焊料凸点脱落。

按本发明的印刷电路板中,用金属层覆盖焊盘用的布线的粗糙表 30 面,能使对防焊层和对紧靠焊料凸点下的金属有良好粘接性能的粗糙 表面保持其形状和强度。因此,能显著提高焊料凸点的强度,并防止 焊料凸点脱落。

25

而且,本发明人做了各种研究,发现焊盘用的细线布线上形成的粗糙表面会因氧化、腐蚀而被损坏,用石墨化还原处理,用硫酸一过氧化氢处理,在焊盘用的细线布线上形成的粗糙表面,会使防焊层与焊盘布线之间的粘接性能明显降低。形成防焊层树脂涂到焊盘用的布线上时,如果因形成防焊层的树脂可湿性不同而使布线损坏时,那么,布线与防焊层之间接触面处的防焊层的粘接性能便降低。而且,当设置在焊盘用的布线粗糙表面上的防焊层有开口时,由于布线损坏,布线因露出而溶解,因此,焊盘用的布线与焊盘之间的粘接性能降低,仅料凸点的强度也降低。

按上述知识,本发明人对控制焊盘用的布线的损坏做了各种研究。 结果发现,布线上的粗糙表面形成后,在布线上形成防锈层,之后在 其上设置防焊层并形成焊盘用的开口时,能防止布线损坏,并能保持 防焊层与开口表面上布线的粗糙表面的接触表面,因此,能保持焊盘 用的布线与防焊层,或焊盘与焊盘用的布线之间的粘接性能,能提高 防焊层与焊料凸点之间的粘接强度,由此完成本发明。

按本发明,由于在粗糙表面上形成防锈层,粗糙表面的表面层和焊盘用的布线上的金属态作为一个整体,可防止因氧化、腐蚀等而损坏。防焊层的形成,消除了焊盘用的布线可湿性的差别,因此不会引起因可湿性不同而造成的焊盘用的布线与防焊层之间的剥离。

由于焊盘用的布线上的防锈层防止了布线损坏,按本发明,即使在防焊层上形成焊盘用的开口,也不必洗涤布线,并能使粗糙表面与焊盘保持极好的粘接性能。

另一方面,本发明人还对进一步提高焊盘的强度做了各种研究。

结果,本发明人发现,在印刷电路板中,在焊盘用的布线粗糙表面上形成用选自钛、锌、铁、铟、铊、钴、镍、锡、铅、铋和贵金属中的至少一种金属构成的防锈层用的金属层,并在金属层上再形成防锈层,并在防锈层上设置防焊层和形成焊料体用的开口部分,能保持防焊层和焊盘之间有优良粘接性能的粗糙表面的形状,也进一步提高了开口部分露出的粗糙表面上的焊盘强度,由此完成发明。

以防锈层用的金属层覆盖过的粗糙表面能防止因氧化、腐蚀对粗

糙表面的损坏,并能防止浸在酸性或碱性溶液中的表面不均匀溶解。 因此,粗糙表面有均匀形状并能保持强度,不会引起防焊层剥离,和 焊盘中的金属层不形成现象,能防止焊料凸点脱落。

而且还发现,上述粗糙表面不会引起防焊层中形成开口部分时树脂残留物造成的连续性变坏。因为有防锈层用的金属层覆盖而不会造成损坏,粗糙表面上的润湿性变得一致,树脂本身的有机残留物不会留下。

而且,当除去防焊层以形成用于构成焊料凸点的开口部分时,粗 糙表面上不会有树脂残留物,而且与紧靠焊料凸点下的金属有优良的 粘接性能,不会在形成焊料凸点的部分中引起连续性变坏。

10

20

30

而且,与不用防锈层的金属层覆盖的粗糙表面上形成防焊层和焊料凸点的情形相比,以防锈层用的金属层覆盖的粗糙表面能保持其不变的形状,保持粗糙表面的形状,提高制成的焊料凸点的强度,能防止粗糙表面化学氧化或化学溶解,焊料凸点的剪切强度能提高至少10%。而且,即使在可靠性试验中,也不会造成防焊层剥离,金属层剥离,龟裂和出现脱落。

按本发明的印刷电路板中,用防锈层除去留在粗糙表面上的水和 多余的化学物质。因此,甚至在可靠性试验后,防焊层也不会膨胀或 剥离。特别是用腐蚀法形成粗糙表面时,残留水会留在不均匀部分中, 而且难用热处理法除去,所以按本发明的防锈层是有效的。

按本发明的印刷电路中,焊盘用的布线粗糙表面用防锈层保护,所以,能防止该焊盘用的布线被损坏,能保持与防焊层和焊盘有优良粘接性的该粗糙表面的形状,能提高防焊层与细线稀密度布线状态的焊盘布线之间的粘接性能,布线和防焊层能牢固地相互粘接,甚至在形成焊料凸点的部分也不会剥离,且形成焊料凸点的部分中不会引起连续变坏。

按本发明的印刷电路板中,焊盘用的布线的粗糙表面用给定的金属层覆盖并用防锈层保护,所以,甚至在部分防焊层开口后加焊盘时,也能保持对焊盘有优良粘接性能的焊盘布线表面的形状,而且不会由防焊层留下树脂残留物。所以能提高焊盘用的布线与防焊层之间,和焊盘用的布线与焊盘之间的粘接性能和粘接强度,能形成与紧靠焊料

凸点下的金属有优良粘接性能的焊料凸点。

附图的简要说明

30

图 1 是本发明粗糙表面第 1 实施方案的显微照片;

图 2 是本发明粗糙表面第 2 实施方案的显微照片;

图 3 是本发明粗糙表面第 3 实施方案的显微照片:

图 4 是本发明粗糙表面的示意图;

图 5 是本发明粗糙表面的剖视图:

图 6 是本发明粗糙表面的剖视图;

图 7 是本发明租糙表面的剖视图;

图 8 是本发明粗糙表面的剖视图:

图 9 是本发明另一粗糙表面的剖视图;

图 10 是本发明另一粗糙表面的剖视图:

图 11 是本发明另一粗糙表面的剖视图;

图 12 是本发明另一粗糙表面的剖视图;

图 13 是本发明设有防锈层的粗糙表面实施方案的剖视图;

图 14 是本发明设有防锈层的粗糙表面另一实施方案的剖视图;

图 15 是本发明印刷电路板一个实施方案的制造步骤图;

图 16 是本发明印刷电路板一个实施方案的制造步骤图;

图 17 是本发明印刷电路板一个实施方案的制造步骤图;

图 18 是本发明印刷电路板一个实施方案的制造步骤图;

图 19 是本发明印刷电路板一个实施方案的制造步骤图;

图 20 是本发明印刷电路板一个实施方案的制造步骤图;

图 21 是本发明印刷电路板一个实施方案的制造步骤图;

图 22 是本发明印刷电路板一个实施方案的制造步骤图;

图 23 是本发明印刷电路板一个实施方案的制造步骤图;

图 24 是本发明印刷电路板一个实施方案的制造步骤图:

图 25 是本发明印刷电路板一个实施方案的制造步骤图;

图 26 是本发明印刷电路板一个实施方案的制造步骤图:

图 27 是本发明印刷电路板一个实施方案的制造步骤图;

图 28 是本发明印刷电路板一个实施方案的制造步骤图;

图 29 是本发明印刷电路板一个实施方案的制造步骤图:

图 30 是本发明印刷电路板一个实施方案的制造步骤图:

图 31 是本发明印刷电路板一个实施方案的制造步骤图:

图 32 是本发明印刷电路板一个实施方案的制造步骤图;

图 33 是本发明印刷电路板另一实施方案的剖视图;

图 34 是本发明印刷电路板另一实施方案的剖视图;

图 35 是本发明印刷电路板又一实施方案的局部剖视图;

图 36 是针形合金构成的粗糙表面的显微照片。

实施本发明的最佳模式

5

10

20

25

30

现参照附图详细说明发明。

按本发明用蚀刻液处理焊盘用的布线时,其表面与用针形合金镀膜的情况下产生的表面不同,该表面是有锚状凸起部分的粗糙表面,如图 1 至 8 所示。图 1 是本发明粗糙表面第 1 实施方案的显微照片。这是用电子显微镜按与粗糙表面成 45°角拍出的照片。图 2 是本发明粗糙表面第 2 实施方案的显微照片,这是用更高倍率的显微镜按图 1 的情形同样拍出的照片。图 3 是本发明粗糙表面第 3 实施方案的显微照片,是用图 2 相同倍率的显微镜从粗糙表面的上方拍出的照片。

按本发明的印刷电路板中,如上述电子显微镜照片所示,通过布线上形成的粗糙表面,于该焊盘用的布线上设置防焊层。

图 4 至 8 是这种粗糙表面的示意图。图 4 是平面图,图 5 是沿图 4 中 A - A 线的纵剖视图;图 6 是沿锚状凸起部分与凹坑部分之间切割的纵剖视图;图 7 是展示锚状凸起之间隆起的垄埂纵剖视图;图 8 是隆起的垄埂与凹坑部分之间切割的纵剖视图。

如图 4 和图 5 所示,按本发明的粗糙表面有许多锚状凸起部分 1 和许多凹坑部分 2 和许多隆起的垄埂 3,其中,锚状凸起部分 1,凹坑部分 2 和隆起的垄埂 3 是分散开的。如图 6 所示,凹坑 2 形成在相邻的锚状凸起部分 1 之间。如图 7 所示,一个锚状凸起部分 1 与另一相邻的锚状凸起部分 1 之间,经隆起的垄埂 3 相互连接。如图 6 和 8 所示,凹坑部分 2 被锚状凸起部分 1 和隆起的垄埂 3 包围。

为了进行比较,常规镀覆针形合金构成的粗糙层的显微照片示于图 32 中。该电子显微镜照片所示的粗糙层中,针形合金相互重叠,并在针形合金之间形成空隙。这种 Cu-Ni-P 针形合金结构中,针形凸

起相互靠拢,所以凸起之间的距离变窄,因此用于除去显影液或残留树脂的氧化剂溶液不流动,凸起之间保留树脂出现树脂残留物。

反之,本发明的粗糙表面所示复杂的而不均匀形状中,锚状凸起部分是最高部分,被锚状凸起部分包围的最低部分形成凹坑部分,相邻的锚状凸起部分经隆起的垄埂而相互连接,隆起的垄埂比锚状凸起部分低,但比凹坑部分高。有这种复杂的不均匀形状的粗糙表面,锚状凸起部分进入防焊层使布线牢固地粘接到防焊层,使形成焊料凸点部分的布线与防焊层不会剥离,甚至在以细线布线,密度处于稀疏状态时,也不会出现布线和防焊层剥离现象。而且,由于粗糙表面对镀液有优良的亲合力,镀膜渗透进粗糙表面的凹坑部分中,并粘接到粗糙表面的锚状凸起部分,而使锚状凸起部分戳入紧靠焊料凸点下的金属中,因此,布线与焊料凸点之间的粘接性能不会降低。

因此,按本发明的粗糙表面有最佳形状,能防止显影处理后树脂残留,并能保持布线与防焊层和布线与紧靠焊料凸点下的金属之间的 粘接性能。

按本发明的粗糙表面可用含例如铜(II)络合物和有机酸的蚀刻液从布线表面剥离金属晶粒的方法构成。粗糙表面中,金属晶粒剥离的部分形成凹坑部分(凹部)。凹坑部分可形成与金属晶粒固有的近似多边形相对应的形状。本发明中,这里用的术语"近似多边形"是指例如三边形,四边形,五边形,六边形等多边形,和这些多边形中两个以上多边形的组合多边形。这种凹坑部分能防止显影处理后树脂残留。

而且,粗糙表面中的锚状凸起部分可以是金属晶粒经剥离后留下的部分。这样形成的锚状凸起部分是近似方形的凸起部分,并被凹坑部分包围,所以它们不会相互重叠。有这种复杂的不均匀形状的粗糙表面能防止显影处理后树脂残留,同时保持与形成防焊层树脂和紧靠焊料凸点下的金属之间的粘接性能。

而且, 粗糙表面隆起的垄埂可用剥离相邻的金属晶粒的方法形成, 这些隆起的垄埂以比锚状凸起部分较低高度使相邻的锚状凸起部分相 互连接。这些隆起的垄埂可剥离 3 个以上的相邻金属晶粒而形成分支 状态。而且, 由于金属晶粒按近似多边形剥离, 所以隆起的垄埂可形



成陡峭边缘状态,这些隆起的垄埂将锚状凸起部分分开,使锚状凸起部分被凹坑和该隆起的垄埂包围。有这种很复杂不均匀形状的粗糙表面,使之与树脂或与紧靠焊料凸点下的金属的接触面积加大,因而进一步提高了粘接性,能更好地防止树脂残留。

粗糙表面的最大粗糙度最好是(Rmax)0.5 至 $10~\mu m$ 。Rmax 小于 $0.5~\mu m$ 时,与防焊层粘接性能和与紧靠焊料凸点下的金属的粘接性能会明显降低。当 Rmax 超过 $10~\mu m$ 时,显影处理后会出现树脂残留物,并会造成布线断开等缺陷。

而且,该粗糙表面每 25 μm²面积有平均 2 至 100 个锚状凸起部分和 2 至 100 个凹坑部分较宜。每 25 μm²面积中有平均 2 至 100 个锚状凸起部分时,能防止显影处理后树脂残留,并能保持粗糙表面与防焊层之间和粗糙表面与紧靠焊料凸点下的金属之间的粘接性能,而当每 25 μm²面积中凹坑平均数为 2 至 100 时,能防止锚状凸起部分挤在一起,可控制显影处理后树脂残留的发生,并能保持粗糙表面与防焊层和粗糙表面与紧靠焊料凸点下的金属的粘接性能。

10

20

25

30

本发明中,规定每 25 µm² 面积中的隆起垄埂平均数为 3 至 3000 个。隆起垄埂数在上述范围内时,粗糙表面的形状变得复杂,与防焊层和紧靠焊料凸点下的金属的接触面积会加大,由此同样能提高与防焊层的粘接性能,同时,能容易地除去树脂残留物。

而且,用 5000 倍的电子显微镜在粗糙表面的正上方拍摄和与粗糙表面成 45°的斜上方拍摄粗糙表面得到的照片,如图 2 和图 3 所示,测出 25 µm²的任选区中,锚状凸起部分和凹坑部分和隆起的垄埂的数量,并以测试平均值表示每种形状的数量。

本发明中,粗糙表面用金属层覆盖。图 9 至 12 是本发明粗糙表面 另一实施方案的剖视图。图 9 至 12 中,像图 4 至 8 所示一样,粗糙表面用金属层 51 覆盖。

如图 9 至 12 所示,金属层用很难被氧化或被腐蚀的金属、或用即使金属本身被氧化或被腐蚀,也不损坏与防焊层的粘接性和与紧靠焊料凸点下的金属的粘接性的金属制成。

而且,该金属层避免在粗糙表面上形成氧化膜或腐蚀膜,并在保持粗糙表面形状的状况下覆盖该粗糙表面,而且不会损坏粗糙表面与

形成防焊层的树脂或与紧靠焊料凸点下的金属的粘接性能。

这种金属层能防止粗糙表面与防焊层之间或粗糙表面与紧靠焊料 凸点下的金属之间的粘接强度降低。

由于该金属层能提高构成粗糙表面的金属硬度,因此,粗糙表面 不会出现金属破裂,因而能更好防止粗糙表面与防焊层之间或粗糙表面与紧靠焊料凸点下的金属之间的剥离。

按本发明的印刷电路板中,粗糙表面有金属层,因此在粗糙表面上很难形成氧化层或腐蚀层。如果形成了氧化层或腐蚀层,也能保持与形成防焊层的树脂或与紧靠焊料凸点下的金属的粘接性能,因此,甚至加热也不会使粗糙表面与形成防焊层的树脂之间或粗糙表面与紧靠焊料凸点下的金属之间出现剥离。

金属层用选自钛、锌、铁、铟、铊、钴、镍、锡、铅、铋和贵金 属中的至少一种金属制成。

这些金属很难氧化或腐蚀,如果它们被氧化或腐蚀,也不降低与 形成防焊层的树脂或与紧靠焊料凸点下的金属之间的粘接性能。

而且,它们是离子化趋势大于铜,但小于钛的金属或贵金属。当 粗糙表面用这种金属或贵金属构成的金属层覆盖时,它们能防止防焊 层粗化过程中,布线因局部电极反应而溶解。

可用不氧化金属,如镍、锡、钴或贵金属作为很难氧化或腐蚀的 20 金属,所谓贵金属指金、银、铂和钯中的至少一种金属。

即使被氧化或腐蚀也不会降低金属层与形成防焊层的树脂之间的粘接性能的金属,可以由钛、锌、铁、铟、铊、铅和铋构成。

因此,按本发明的粗糙表面用选自钛、锌、铁、铟、铊、钴、镍、锡、铅、铋和贵金属中至少一种金属制成的金属层覆盖时,防止在显 25 影处理后有树脂残留便能保持合适的粗糙化形状,而且,能提高焊盘用的布线与紧靠焊料凸点下的金属之间的粘接性能和焊料凸点的强度。

可用镀覆法(包括电镀、化学镀、置换镀)、真空淀积法、电泳 淀积法、溅射法等作为用金属层覆盖粗糙表面的方法。

金属层厚度范围是 0.01 至 1 μm, 最好是 0.03 至 0.5 μm。厚度在上述范围内的金属层能防止铜导体氧化或腐蚀,并能保持粗糙表面的

不均匀形状。厚度小于 0.01 μm 时,粗糙表面不能完全被覆盖,厚度超过 1 μm 时,金属渗进粗糙表面的空隙中,抵销了粗糙表面不规则性,会降低粗糙表面与防焊层之间或粗糙表面与紧靠焊料凸点下的金属之间的粘接性能。

按本发明的粗糙表面可用含铜(II)络合物和有机酸的蚀刻液处理焊盘用的布线来构成。这种蚀刻液在有氧存在条件下,用喷涂,泼溅等方法能溶解铜布线。这种情况下,按下列反应式进行蚀刻处理:

 $Cu + Cu(II)A_n \rightarrow 2Cu(I)A_{n/2} \rightarrow$ 充气 $\rightarrow 2Cu(I)A_{n/2} + n/4O_2 + nAH$ $\rightarrow 2Cu(II)A_n + n/2H_2O$

10 式中A是络合剂 (起螯合剂作用), n是配位数。

5

20

25

从以上反应式看出,生成的铜(I)络合物被酸溶解,与氧结合, 形成铜(II)络合物,它再促使铜氧化。

本发明中用的铜(II)络合物最好是唑类的二价铜(正铜)络合物。这类铜(II)络合物起到氧化金属铜的氧化剂作用。所述的唑类是二唑、三唑和四唑。它们中最好是咪唑,2-甲基咪唑,2-乙基咪唑,2-乙基-4-甲基咪唑,2-苯基咪唑,2-十一烷基咪唑等。唑类的铜(II)络合物的添加量最好是 1-15 wt%。因为络合物在上述范围内有优良的溶解度和稳定性。

有机酸与铜(II)络合物混合以溶解铜氧化物。用唑类的铜(II)络合物的情况下,有机酸最好选自甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、丙烯酸、巴豆酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、马来酸、苯甲酸、乙醇酸、乳酸、苹果酸和氨基磺酸中的至少一种。有机酸的添加量最好在 0.1~30 wt%的范围内,以保持氧化铜的溶解度并保证溶液的稳定性。

按本发明的蚀刻液中可加入卤素离子,例如氟离子、氮离子、溴离子等,以促进铜溶解和唑类的氧化作用。可用盐酸、氯化钠来供给这些卤素离子。卤素离子的添加量最好在 0.01 至 20 wt%的范围内,从而使生成的粗糙表面与防焊层之间有优良的粘接性。

按本发明的蚀刻液用唑类的铜(II)络合物和有机酸(按需要可 30 加卤素离子)溶于水中制成。或者,用市售的蚀刻液,例如由 Mech Corporation 制造的,产品名为"Mech Etchbond"的蚀刻液。 用该蚀刻液的平均蚀刻度在 0.1 至 10 μm 的范围内 ·蚀刻度小于 0.1 μm 时,粗糙表面与防焊层之间粘接性能降低,蚀刻度超过 10 μm 时,会出现树脂残留物,布线断裂,特别是在用不粗于 50 μm 的细线布线时容易出现布线断裂。

本发明中,金属层可加到这些形成的粗糙表面上。这种情况下,如上所述,金属层是用选自钛、锌、铁、铟、铊、钴、镍、锡、铅、铋和贵金属中至少一种制成。可用镀膜,真空淀积,电泳淀积和溅射等方法形成金属膜。从制成的金属膜的均匀性考虑,镀膜法最好。

为了均匀地形成金属膜,按本发明,粗糙处理后的粗糙层在金属层形成之前要进行热处理。因为热处理可使蚀刻液和残留的化合物挥发掉,使粗糙层的表面状态变得一致,这有助于金属层形成。

根据粗糙表面的形状和厚度,金属组分和焊盘用的布线厚度等因素,可设定热处理的温度在不同的范围内。温度范围在 50 至 250℃特别相宜。温度低于 50℃时,热处理效果不明显,温度超过 250℃时,粗糙表面会氧化,生成的金属层变得不均匀。

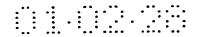
参照附图说明本发明的有防锈层的印刷电路板。

图 13 是按本发明要加防锈层的焊盘用的布线实施方案纵剖视图。 图 14 是按本发明要加防锈层的焊盘用的布线另一实施方案纵剖视图。

按本发明加有防锈层的焊盘用的布线位于印刷电路板的最外层, 20 并经焊料凸点连接到 IC 芯片。用防焊层保护这种焊盘用的布线,使之 不直接接收来自外部的高温和高压,其表面形成粗糙表面,以获得与 防焊层的高粘接性能和对焊盘的高粘接性能。

按本发明的形成防锈层用的粗糙表面包括:用石墨化还原处理, 蚀刻方法使焊盘的布线 101 的主体 102 上表面粗糙化而制成的粗糙表 25 面 103,如图 13 所示,和在焊盘用的布线 104 的主体 105 表面上,以 化学镀膜等构成的沉积粗糙层 106 形成的粗糙表面 107,如图 14 所示。

按本发明的设有防锈层的印刷电路板中,经过各种工艺步骤,在焊盘用的布线上形成粗糙表面,作为提供布线的印刷电路板的表面层。用氧化还原处理、化学镀膜和蚀刻处理等任何一种方法形成该粗糙表面,以便形成防锈层。从对防焊层的粘接性能和粗糙表面的均匀性考虑,最好形成用 Cu-Ni-P 合金构成的粗糙层和用含铜 (II) 络合物



和有机酸的蚀刻液形成的粗糙表面。

25

30

用氧化-还原处理形成粗糙表面时,可用碱性溶液清洗有布线的印刷电路板,再用酸处理,浸入含 NaOH、NaClO₂、Na₂PO₄之类的作为氧化浴(石墨化浴)的溶液中,之后,浸入含有 NaOH 和 NaBH₄的 作为还原浴的溶液中来制成粗糙表面。粗糙表面的最大高度范围是 0.01至 2 um。

规定所用的氧化浴(石墨化浴)的浓度范围是,NaOH: 1-30 g/L,NaClO₂: 5-6 g/L,Na₃PO₄: 0.1-20 g/L,而且,可含以氮为基础的或以尿素为基础的表面活性剂等。布线最好在 30-70 $\mathbb C$ 的温度浸在该镀液中 $1\sim15$ 分钟。随后需用的还原浴的组成是 NaOH: 1-30 g/L,NaBH₄: 0.5-20 g/L,而且可含各种添加剂。布线最好在 30-70 $\mathbb C$ 的温度下浸入该镀液中 $1\sim15$ 分钟。因此,可在布线表层上形成粗糙表面。

粗糙表面用化学镀形成时,可把该有布线的印刷电路板在用碱等 5 清洗、蚀刻、用酸处理和加催化剂活化后浸入化学镀液中,来形成粗 糙表面。粗糙表面的最大高度范围是 0.1 至 10 μm。

用 Cu-Ni-P 合金构成粗糙层的方法,是以化学镀形成粗糙表面的一个实例。这种情况下,要求所用的镀液含铜的浓度范围(如硫酸铜,氮化铜等金属盐)是 1-40 g/L;镍(如硫酸镍等金属盐)0.1-6 g/L;柠檬酸 10-20 g/L;次磷酸盐 10-100 g/L;硼酸 10-40 g/L;表面活性剂 0.01-10 g/L,而且可含各种添加剂,稳定剂等。布线最好在 50-80 C 的温度下浸在该镀液中 5-20 分钟。因此,可在布线表面层上形成由镀层和粗糙层组成的粗糙表面。

粗糙表面的形状是针形、多孔形和它们的组合形。从形成容易性和粘接特性考虑,针形最有利。粗糙表面的最大高度范围是 0.5-10 μm ,最好是 1-5 μm 。高度小于 0.5 μm 时,与防焊层的粘接特性降低,高度超过 10 μm 时,防焊层会剥离和龟裂,因为在氧化还原处理和化学镀中粗糙表面不能保持一致性。

用上述含铜 (II) 络合物和有机酸蚀刻液处理的所述方法,是用蚀刻液形成粗糙表面的一个实例。这种情况下,在有氧存在的条件下,喷涂或泼溅蚀刻液可以溶解铜布线。

本发明中,焊盘用的布线上可形成防锈层,本发明的防锈层需含选自1,2,3-苯并三唑,甲苯三唑及其衍生物的至少一种防锈剂为主要成分。

这里,1,2,3-苯并三唑和三唑及其衍生物是指其中有烷基,如甲 5 基、乙基等,或羧基、氨基、羟基等键合到苯环上的化合物,如用下 列的化学式(1),(2)所表示的:

$$\begin{array}{c}
H \\
N \\
N \\
N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
I \\
N \\
N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
N \\
N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
N \\
N \\
N
\end{array}$$

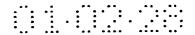
$$\begin{array}{c}
(2) \\
\end{array}$$

这些化合物控制铜的氧化反应,因此使铜有优良的防锈功能。而且,因它们容易溶解在防焊层用的曝光和显影溶剂中,因此它们不会留在暴露于焊盘用的开口中的布线盘上。结果,即使焊盘用的布线的盘中形成开口部分,也能保证布线与焊料凸点之间的连贯性,而不会绝缘。

10

另一方面,防锈层保留在焊盘用的布线与防焊层之间的界面上。 结果,留下的防锈层膜能防止焊盘用的布线因防焊层和焊盘部分在高温、高压和高湿条件下渗进的水和空气引起的氧化腐蚀而变形和损坏。

用涂覆、喷涂或浸入法形成防锈层。浸入法特别合适,因为,防锈层能均匀地形成在布线上而不损坏粗糙表面。把印刷电路板浸入其深度大约相当于布线总高度的槽中,在 20-60℃的温度下浸 10 至 600秒,在印刷电路板中布线的粗糙表面上形成防锈层,就是浸入法的实例。



本发明中, 防锈层上形成防焊层后, 经曝光和显影形成开口部分, 用气体等离子除去开口部分中露出的防锈层。

这种处理方法是,把经曝光和显影形成有焊盘用的开口部分的印刷电路板放入保持在真空状态下的装置中,并在其中进行氧、氮、二氧化碳气体或四氟化碳的等离子体放电,以除去残留在开口部分中的防锈剂、防焊层残留物和防焊层表面上的氧化膜层。

等离子处理的情况下,消除焊料凸点污染和减少不良装配的最佳条件是:等离子体放电量是500-1000W,气体输入量是100-500 sec/M,处理时间是1-15分钟。

用等离子体处理能可靠地除去开口中存在的防锈剂和防焊层残留物。由此,消除对焊料凸点的不良导电性。同时除去防焊层表面上的氧化膜层,能防止随后的镀膜步骤和装配步骤出现麻烦,而不降低防焊层的可湿性。

10

20

25

30

而且,按本发明,布线上形成粗糙表面后,在涂防锈剂之前,可 在粗糙表面上形成用于防锈层的选自钛、锌、铁、铟、铊、钴、镍、 锡、铅、铋和贵金属中至少一种金属制成的金属层。

可用镀膜法(电镀、化学镀和置换镀中的任何一种镀膜法),真空淀积,电泳沉积或溅射法形成防锈层用的金属层。用置换镀法形成防锈层用的金属层时,该金属层形成在焊盘用的布线的粗糙表面的表面层部分上。

用于本发明防锈层下面的金属层的厚度最好在 0.01 至 1 μm 范围内,在 0.03 至 0.5 μm 范围更好。厚度小于 0.01 μm 时,粗糙表面不能完全被覆盖,厚度超过 1 μm 时,覆盖金属渗入粗糙表面把粗糙形状抵销,因而会降低粘附性能。

上述防锈层形成在以防锈层用的金属层覆盖的粗糙表面上。结果,由于金属层与防锈层的协同作用而防止了因氧化造成的粗糙表面变形和损坏,从而使它与防焊层的粘接性能和粘接强度变得均匀,能提高焊料凸点的剥离强度。因此,即使在可靠性试验中经高温、高压和高湿度条件,也很难损坏粗糙表面的形状,并提高了防焊层和焊料凸点的强度。

按本发明,为了提高防锈层渗入粗糙表面的渗透性和使覆盖粗糙

表面防锈层用的金属层的厚度和组分均匀,在粗糙表面形成后,在金属层和防锈层形成之前,可将该焊盘用的布线在50~250℃的温度下进行热处理。

可根据生成的粗糙表面的形状、厚度和材料、防锈层用的覆盖粗 糙表面的金属层的组分和厚度,来设定适当的热处理条件范围。

通过这种热处理,使形成粗糙表面用的多余化学组分和残留的化学组分挥发掉,从而使粗糙表面的表面层和金属布线整体上变得均匀,以便形成金属层和防锈层。

热处理温度低于 50℃时,热处理效果不明显,而温度超过 250℃时,会使粗糙表面氧化,生成的金属层的防锈层变得不均匀。

10

15

按本发明,在这样形成的有给定形状的粗糙表面上形成防焊层。 防焊层的厚度最好在 2 至 40 μm。厚度太薄时,防焊层起不到焊料阻 挡层的作用,厚度太厚时,不能形成焊料凸点用的开口部分,与焊料 体接触会引起焊料体龟裂。

可用各种树脂形成防焊层。例如,可用固化双酚 A 型环氧树脂或 其丙烯酸酯,或酚醛清漆型环氧树脂或其含有胺固化剂的丙烯酸酯等 构成。

特别是当防焊层形成开口在其上放置焊料凸点时,用固化酚醛清漆型环氧树脂或其含有咪唑固化剂的丙烯酸酯更好。用这种树脂制成的防焊层有降低铅的迁移率(铅离子扩散进防焊层的现象)之优点。

而且用咪唑固化剂固化酚醛清漆型环氧树脂的丙烯酸酯时,生成的防锈层有优良的耐热性和耐碱性,即使在熔焊温度(约 200℃)也不会变坏,在强碱镀液中,如镀镍溶液或镀金溶液中也不会分解。酚醛清漆型环氧树脂的丙烯酸酯可用苯酚酚醛清漆或甲酚酚醛清漆的缩水甘油醚与丙烯酸或甲基丙烯酸反应生成。

但是, 酚醛清漆型环氧树脂的丙烯酸酯制成的防焊层是由刚性骨架树脂构成的, 因此, 它易于从布线上剥离。就此而论, 按本发明的粗糙表面能很好地防止上述剥离。

要求咪唑固化剂在 25℃是液体,以便容易混合均匀。这种固化剂可用 1-苄基-2-甲基咪唑 (商品名:1B2ZM),1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑 (商品名:2E4MZ-CN)和 4-甲基-2-乙基咪唑

(商品名: 2E4MZ) 制成。

10

15

25

要求把上述树脂和固化剂溶解于例如二醇醚等溶剂中形成防焊组合物。用这种组合物形成防焊层时,不会产生游离氧,因此,铜盘表面不会氧化,减少了对人体的伤害。

所述二醇醚溶剂,可用以下化学式(3)表示

 $CH_1O - (CH_2CH_2O)_n - CH_1$ $(n = 1 \sim 5)$ (3)

最好用二甘醇二甲醚(DMDG)和三甘醇二甲醚(DMTG)中的至少一种。这种溶剂加热到 30-50℃能完全溶解反应引发剂,如二苯甲酮,米蚩酮等。加入防焊组合物中的溶剂量最好在 10-40 wt % 范围内。

要求咪唑固化剂的加入量是防焊组合物重量的 1-10wt%,添加量在该范围内容易均匀混合。

防焊组合物中可加入消泡剂、均化剂、引发剂、光敏剂、热固性 树脂,以提高耐热性、耐碱性、并提供柔软性、加入可提高清晰度的 光敏单体等。

均化剂可用丙烯酸酯聚合物。引发剂用 Ciba Geigy 制造的商品名为 Irgaquar I 907 的引发剂最好。光敏剂最好用 Nippon Kayaku. Co Ltd 制造的商品名为 DETX-S 的光敏剂。

可用双酚类环氧树脂作热固性树脂。双酚类环氧树脂是双酚 A 型 20 环氧树脂和双酚 F 型环氧树脂。前者用来提高耐碱性,后者用来降低粘度(即改善涂覆性)。

光敏单体用多价丙烯酸单体,因为它能提高清晰度。可用的丙烯单体例如是由 Noppon Kayaku Co. Ltd 生产的商品名为 DPE-6A, Kyoeisha Kagaku Co. Ltd 生产的商品名为 R-640 的产品。

而且,防焊组合物中可含色素, 颜料等,以屏蔽布线图形。所述 色素可用酞菁蓝等。

为便于用辊型涂布器涂防焊组合物,要求防焊组合物在 25℃的粘度为 0.5-10 Pa·s, 优选 1-10 Pa·s。

防焊组合物制成的防焊层,可用曝光和显影处理形成开口部分。

30 下面将说明按本发明的印刷电路板的制造方法。该方法主要用半加成工艺进行,但全加成工艺也可采用。

本发明中,首先在衬底表面上形成焊盘用的布线制备电路板。衬底可用树脂绝缘衬底,如玻璃环氧树脂衬底、聚酰亚胺衬底、双马来 酰亚胺三嗪衬底、陶瓷衬底、金属衬底等构成。

这种电路板可以是内部有多层布线的多层印刷电路板。形成这种多层布线层的方法,例如在衬底上已形成的底层布线上,形成化学镀膜用的粘接剂制成的粘接层,作为层间绝缘树脂层,使其表面粗糙化,整个粗糙表面上进行薄层化学镀膜,在其上形成防镀层,使没形成防镀膜的部分进行电解厚层膜镀,除去防镀层并蚀刻形成由化学镀膜和电解镀膜构成的双层布线。任何情况下,布线最好是铜图形。

用于化学镀膜的粘接剂最好是把可溶于酸或氧化剂的已固化耐热树脂颗粒,分散进没固化的难溶于酸或氧化剂的耐热树脂中而制成。 用酸或氧化剂处理除去这些耐热树脂颗粒,由此形成有章鱼吸盘形锚 状的粗糙表面。化学镀膜用的粘接层可用不同组合物的两层构成。

10

25

30

可溶于酸或氧化剂的已固化耐热树脂颗粒要求用选自下列材料中的至少一种,这些材料是 (1) 平均粒度不大于 $10~\mu m$ 的耐热树脂颗粒, (2) 平均粒度不大于 $2~\mu m$ 的耐热树脂粉的固粒, (3) 平均粒度为 $2~\pi$ $10~\mu m$ 的耐热树脂粉与平均粒度小于 $2~\mu m$ 的耐热树脂粉的混合物, (4) 平均粒度不大于 $2~\mu m$ 的耐热树脂粉和无机粉中的至少一种附着 到平均粒度为 $2~\pi$ $10~\mu m$ 的耐热树脂粉的表面上制成的假颗粒, (5) 平均粒度为 $0.1~\pi$ $0.8~\mu m$ 的耐热树脂粉和平均粒度大于 $0.8~\mu m$ 但小于 $2~\mu m$ 的耐热树脂粉的混合物,和 (6) 平均粒度为 $0.1~\pi$ $1.0~\mu m$ 的耐热树脂粉。这些颗粒构成更复杂的锚状。由这些颗粒制成的粗糙表面的最大粗糙度 $2.1~\pi$ $2.0~\mu m$ 。

所用的耐热树脂颗粒的量占耐热树脂制成的基质固体物含量的 5-50 wt%, 10-40 wt%更好。形成耐热树脂颗粒的树脂最好用氨基树脂 (即三聚氰胺树脂、脲树脂、三聚氰二胺树脂等) 以及环氧树脂等等。

难溶于酸或氧化剂的未固化的耐热树脂要求用热固性树脂和热塑性树脂的树脂复合物,或光敏树脂和热塑性树脂的树脂复合物。前者的耐热性高,后者可用照相平版印刷法形成用作通孔的开口部分。

热固性树脂可用环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂等制成。该

树脂感光时,以丙烯酸或甲基丙烯酸使热固性基团的丙烯酸化。环氧树脂的丙烯酸酯最适用。环氧树脂可用酚醛清漆类环氧树脂,如苯酚酚醛清漆型环氧树脂,甲酚酚醛清漆型环氧树脂等,以及用双环戊二烯改性的脂环环氧树脂等等。

热塑性树脂可用聚醚砜 (PES)、聚砜 (PSF)、聚苯砜 (PPS)、聚苯硫醚 (PPES)、聚苯醚 (PPE)、聚醚酰亚胺 (PI) 等制成。

5

10

20

25

30

热固性树脂(光敏树脂)与热塑性树脂的混合比最好在 95:5 至 50:50 的范围内,在上述范围内能获得较高的性能而不损坏耐热性。

由于化学镀的粘接剂固化而形成层间绝缘树脂层,并在层间绝缘树脂层上形成用于构成通孔的开口。

化学镀用的粘接剂的树脂基体是热固性树脂时,可用激光束或氧等离子体等形成用于构成通孔的开口,当树脂基体是光敏树脂时,可用曝光显影处理法形成通孔用的开口。而且,将绘有用于形成通孔的圆圈的光掩模(最好是玻璃衬底)放到光敏性层间绝缘层上,使圆圈图形紧贴膜层之后,进行曝光和显影处理。

之后对设有形成通孔用的开口的层间绝缘树脂层 (化学镀粘接剂层)的表面进行粗糙化处理。具体地说是,用酸或氧化剂溶解和除去化学镀用的粘接剂层的表面上存在的耐热树脂颗粒,使粘接剂层表面粗糙。这样,在层间绝缘树脂层上形成粗糙表面。

酸可用无机酸,如磷酸、盐酸、硫酸等,或有机酸,如甲酸、乙酸等。具体要求用有机酸,因它不腐蚀从通孔露出的金属导体层。氧化剂要求用铬酸,硫酸铬和高锰酸盐(高锰酸钾等)。

粗糙表面的最大粗糙度最好是 Rmax 为 0.1-20 μm。粗糙度超过上限时,层间绝缘层本身会被损坏或剥离,粗糙度小于下限时,粘接性能降低。具体来说,半加成工艺中的粗糙度最好在 0.1~5 μm, 因为能除去化学镀膜又保证了粘接特性。

催化剂核加到粗糙的层间绝缘树脂层上之后,在膜层的整个表面上形成化学镀薄膜。化学镀膜最好是化学镀铜膜,其厚度为 $1-5~\mu m$,优选厚度是 $2-3~\mu m$ 。化学镀铜溶液可用本行业通用的组合物。例如,含硫酸铜 10~g/L; EDTA 50~g/L; 氢氧化钠 10~g/L 和 37% 甲醛 10~mL (pH 值为 11.5) 的组合物镀液。

之后,光敏树脂膜 (干膜)叠压到由此形成的化学镀膜上,并把绘有防镀图形的光掩模 (最好是玻璃衬底)放到光敏树脂膜上,对它进行曝光和显影处理,形成与防镀图形相应的无导体部分。

之后,在除无导体部分之外的化学镀膜上形成电解镀膜从而形成 5 布线和与通孔相应的导体部分。电解镀要求用电解镀铜,电解镀膜的 厚度最好是5-20 μm。

在除掉相当于无导体部分的防镀膜之后,再用硫酸和过氧化氢的混合液,或过硫酸钠、过硫酸铵、三氯化铁、氯化铜等蚀刻液除去化学镀膜,制成独立的布线和通孔,它们均包括化学镀膜和电解镀膜两层。而且,用铬酸、硫酸和过氧化氢的混合液溶解并除去无导体部分露出的粗糙表面上存在的催化剂核。

之后,在用作表面层的焊盘用的布线上形成本发明的粗糙表面。 将上述的含唑类的铜(II)络合物和有机酸的蚀刻液喷涂到布线表面上,或把布线浸入该蚀刻液中然后再泼溅,来形成粗糙表面。而且,要求布线是化学镀膜,或者是电解镀膜,因为通过蚀刻卷铜箔形成的布线很难形成粗糙表面。

这样形成的粗糙表面可经蚀刻处理,抛光处理,氧化处理,氧化 - 还原处理等,或在以后的工艺步骤中用镀膜覆盖。

粗糙表面也能用选自钛、锌、铁、铟、铊、钴、镍、锡、铅、铋 20 和贵金属中的至少一种金属制成的金属层覆盖。可用镀膜(电镀、化 学镀和置换镀中的任何一种),真空淀积、电泳沉积,溅射等方法进 行覆盖。

按本发明的加防锈层的粗糙表面,经氧化-还原处理、化学镀或 蚀刻处理形成的最大高度是 0.5-10 μm, 1-5 μm 更好。

用化学镀液形成粗糙表面的方法实例是将布线浸入 Cu-Ni-P 镀液的方法。

25

30

用蚀刻法形成粗糙表面的方法实例,是把唑类的铜(II)络合物和有机酸的水溶液作为蚀刻液,把蚀刻液喷涂在布线表面,或把布线漫入上述蚀刻液中并泼溅。

这样形成的粗糙表面上可形成防锈层用的、以选自钛、锌、铁、铟、铊、钴、镍、锡、铅、铋和贵金属中的至少一种金属制成的金属

层。用镀膜(电镀、化学镀和置换镀中的任何一种镀膜法)、真空淀积、电泳沉积或溅射法形成金属层。

本发明中,可在粗糙表面上或防锈层用的金属层上形成防锈层。 用涂防锈剂,喷涂防锈剂,或把焊盘用的布线浸入防锈剂中形成防锈 层。特别是布线浸入防锈剂中的方法最好,因为该方法可在布线上均 匀地形成防锈层,而不损坏防锈层用的粗糙表面。

浸入法的实例是,把粗糙表面或防锈层用的金属层浸入深度能完全浸没印刷电路板布线的槽中,在 20-60℃下浸 10 至 600 秒钟,能在焊盘用的布线粗糙表面上,或在防锈层用的金属层上形成该防锈层。

在经过上述处理的布线上形成所述的防焊层。

现参见附图用以下实施例和对比例说明本发明。

实施例1

制备用于化学镀粘接剂的起始组合物

5 (用于上层的粘接剂)

10

[树脂组合物 A]

把 Nippon Kayaku Co., Ltd 制造的,分子量为 2500 的 25% 甲酚酚醛清漆型环氧树脂的丙烯酸酯,溶于浓度 80 wt% DMDG 中形成的树脂溶液 35份重量、Toa Gosei. Co., Ltd 制造的商品名为 Aronix M315的光敏单体 3.15份重量、由 Sannopuco Co., Ltd 制造的商品名为 S-65的消泡剂 0.5 份重量、和 NMP 3.6 份重量搅拌下混合,制成该树脂组合物 A。

[树脂组合物 B]

12 份重的聚醚砜 (PES), 由 Sanyo Kasei Co., Ltd 制造的、商品 25 名为 Polymerpole 的、平均粒度为 1.0 μm 的 7.2 份重环氧树脂颗粒、和平均粒度 0.5 μm 的同样的树脂颗粒 3.09 份重、加 30 份重的 NMP 在球磨机中搅拌混合,制成该树脂组合物 B。

[固化剂组合物 C]

Shikoku Kasei Co., Ltd 制造的,商品名为 2E4MZ-CN 的 2 份重 30 的咪唑固化剂、Ciba Geigy 制造的,商品名为 Irgaquar I - 907 的 2 份 重的光引发剂、Nippon Kayaku. Co., Ltd 制造的,商品名为 DETX-S

的 0.2 份重光敏剂和 1.5 份重的 NMP 搅拌混合,制成该固化剂组合物 C。

用于制备层间树脂绝缘剂的起始组合物

(用于底层的粘接剂)

[树脂组合物 D]

Nippon Kayaku Co., Ltd 制造的,分子量为 2500 的 25%甲 (苯)酚酚醛清漆型环氧树脂的乙烯酸酯,溶于 80 wt% DMDG 中的树脂溶液 35份重量、由 Toa Gosei Co., Ltd 制造的、商品名为 Aronix M315的光敏单体 4份重量、由 Sannopuco Co., Ltd 制造的,商品名为 S-65的消泡剂 0.5份重和 NMP 3.6份重搅拌下混合,制成该树脂组合物 D。

[树脂组合物 E]

12 份重的聚醚砜 (PES) 和 Sanyo Kasei Co., Ltd 制造的, 商品名为 Polymerpole 的,平均粒度 0.5 μm 的 14.49 份重的环氧树脂颗粒,加 30 份重的 NMP,将其在球磨机中搅拌混合,制成树脂组合物 E。

[固化剂组合物 F]

Shikoku Kasei. Co., Ltd 制造的, 商品名为 2E4MZ-CN 的 2 份重的咪唑固化剂、Ciba Geigy 制造的, 商品名为 Irgaquar I - 907 的 2 份重光敏引发剂、Nippon Kayaku Co., Ltd 制造的, 商品名为 DETX-S 的 0.2 份重光敏剂、和 1.5 份重的 NMP 搅拌混合, 制成固化剂组合物F。

用于制备树脂填料的起始组合物

[树脂组合物 G]

20

Yuka Shell Co., Ltd 制造的,商品名为 YL 983U,分子量为 310 的 100 份重双酚 F 型环氧单体,与 Adomatec Co., Ltd 制造的,商品名为 CRS 1101 – CE,平均粒度为 1.6 μ m 以硅烷偶合剂涂覆的 170 份重的 SiO₂ 球形颗粒混合,制成树脂组合物 G。最大颗粒尺寸不大于下述的内层铜图形的厚度(15 μ m),为调节生成的混合物的粘度,使其在 23 ± 1 Γ 下为 45000~49000,加入 Sannopuco Co., Ltd 制造的,商品名为 Perenol S4 的 1.5 份重的均化剂。



[固化剂组合物 H]

Shikoku Kasei Co., Ltd 制造的,商品名为 2E4MZ-CN 的 6.5 份重味唑固化剂。

印刷电路板的制造

10

30

按本发明的印刷电路板的实施方案是按图 15 至 32 所示的一系列步骤制成的。

(1) 如图 15 所示,在玻璃环氧树脂或 BT (双马来酰亚胺三嗪)树脂制成的厚 1 mm 的衬底 4 的各表面上叠放 18 μm 厚的铜箔 5 而制成的敷铜箔板 6 作为起始材料。

首先,如图 16 所示,敷铜箔板 6 形成钻孔 7 之后经化学镀膜,并按图形蚀刻,在衬底 6 的两个表面上形成内层铜图形(底层布线) 8 和通孔 9。

- (2)设有内层铜图形 8 和通孔 9 的衬底用水清洗,干燥,再用 NaOH (10~g/L), NaClO₂ (40~g/L) 和 NaPO₄ (6~g/L) 作氧化浴(石墨化浴),和 NaOH (10~g/L) 和 NaBH₄ (6~g/L) 作还原浴,进行氧化一还原处理,在内层铜图形 8 上和通孔 9 的表面上形成粗糙表面 10、11,制成印刷电路板 12,如图 16 所示。
- (3)混合并捏和树脂组合物 G和固化剂组合物 H制备树脂填料,树脂填料制备后的 24 小时内,将该树脂填料用辊涂器涂到印刷电路板 12 的两个表面上,以填充布线 8 与通孔 9 之间的空隙,将其于 70℃加热干燥 20 分钟,形成树脂层 13、14。
- (4)上述的处理(3)完成后,印刷电路板的表面用 Sankyo Rikagaku Co., Ltd 制造的配有 600 号抛光纸带的带式砂纸抛光机,使树脂填料不留在内层铜图形 8 的表面上和通孔 9 的接合区 11 的表面上,并用软带磨去砂纸抛光机产生的疵点。用与上述同样的处理方法处理印刷电路板的其它表面。
- (5) 之后,将树脂填料在 100℃加热 1 小时,在 120℃加热 3 小时,在 150℃加热 1 小时,在 180℃加热 7 小时使之固化,形成如图 17 所示的印刷电路板 15。印刷电路板 15 中,将填入通孔 9 中的树脂填料的表面层部分上的粗糙表面和内层布线 8 上表面上的粗糙表面 10、11 除去,使印刷电路板的表面光滑,使树脂层 13,内层布线 8 的侧面积

通孔 9 的接合表面经粗糙表面 10a、11a 相互紧紧地粘接,通孔 9 的内壁面和树脂层 14 经粗糙表面 11a 相互紧紧地粘在一起。即树脂层 13,14 的表面和内层铜图形 8 的表面在这一步变成同一水平面。

(6) 设有布线的印刷电路板 15 用碱脱脂,经软蚀刻,用含氯化钯和有机酸的催化溶液处理,形成 Pd 催化剂。该催化剂活化后,将其浸入 pH 值为 9,含 3.2×10^{-2} mol/L 硫酸铜, 3.9×10^{-3} mol/L 硫酸镍, 5.4×10^{-2} mol/L 柠檬酸钠, 3.3×10^{-1} mol/L 次磷酸钠和 1.1×10^{-4} mol/L 的 Nisshin Kagaku Kogyo Co., Ltd 制造的商品名为 Surfeel 465 的表面活性剂的化学镀溶液中,浸入 1 分钟后,每 4 秒钟振荡摇摆 1 次,在铜布线 8 的表面上和通孔 9 的接合区表面上形成 Cu – Ni – P 针形合金构成的粗糙层 16, 17, 如图 18 所示。

并且在 0.1 mol/L 氟硼酸锡、1.0 mol/L 硫脲,35℃的温度和 pH 值为 1.2 的条件下,在粗糙层 16,17 的表面上形成 0.3 μm 厚的 Sn 层。但 Sn 层没画出。

(7) 将上述的树脂组合物 D、树脂组合物 E 和固化剂组合物 F 搅拌混合,把粘度调节到 1.5 Pa·s,制成用于底层的层间树脂绝缘剂。之后,将上述的树脂组合物 A,树脂组合物 B 和固化剂组合物 C 搅拌混合,把粘度调节到 7 Pa·s,制成用于上层的化学镀的粘接溶液。

- (8) 上述第 (7) 项的粘度为 1.5 Pa·s 的用于底层的层间树脂绝缘剂,在制备后的 24 小时内用辊涂器涂到第 (6) 项的印刷电路板 18 的两个表面上,将其以水平状态保持 20 分钟,并在 60℃干燥(烘烤)30 分钟。之后,第 (7) 项的粘度为 7 Pa·s 的用于上层的光敏粘接剂溶液,在制备后的 24 小时内,涂到电路板的两个表面上,使其以水平状态保持 20 分钟,之后,在 60℃干燥(烘烤)30 分钟,形成 35 μm 厚的粘接层 19,如图 19 所示。
- (9) 如图 20 所示,绘有直径 ϕ 85 μ m 黑色圆圈的光掩膜 21 粘附到设有第(8) 项中的粘接层 19 的电路板的每个表面上,并在 500 mJ/cm² 的超高压汞灯下曝光。喷涂 DMTG 溶液使电路板显影,在 3000 mJ/cm² 的超高压汞灯下曝光,并在 $100 \, \text{℃下经 1}$ 小时的热处理(后烘烤),再在 $120 \, \text{℃经 1}$ 小时和在 $150 \, \text{ℂ经 3}$ 小时的热处理,以形成 $35 \, \mu$ m 厚的,有高尺寸精度与光掩膜 $21 \, \text{相对应的有直径为} \, \phi$ 85 μ m 开口(形成通孔

用的开口)22的层间树脂绝缘层(两层结构)19,如图21所示。而且, 在用作通孔的开口22中露出部分镀锡层。

(10)设有开口 22 的电路板在铬酸中浸 19 分钟,溶解并去除层间树脂绝缘层 19 的表面上存在的环氧树脂颗粒,使层间树脂绝缘层 19 的表面粗糙,由此形成粗糙表面 23,24,如图 22 所示。此后,将其浸在 Shipley 制造的中性溶液中,并用水清洗。

而且,将钯催化剂 (Atotech 制造的)涂到经过粗糙处理的印刷电路板的表面上 (糙纹深度为 6 μm),对层间树脂绝缘层 19 和用于通孔开口内壁 24 的表面上给出催化剂核。

(11) 将由此形成的印刷电路板浸入有下列组分的化学镀铜水溶液中,在整个粗糙表面上形成 0.6 μm 的化学镀铜膜 25,如图 23 所示。 [化学镀水溶液]

EDTA	50 g/L
硫酸铜	10 g/L
нсно	8 mL/L
NaOH	10 g/L
α, α' - 联吡啶	80 mg/L
PEG	0.1 g/L

[化学镀条件]

10

15

20

30

液体温度 70℃,30分钟

- (12) 如图 24 所示, 绘有黑圈 26 的市售光敏干膜 27 贴于第(11) 项中形成的化学镀铜膜 25 上, 并把掩模放置其上, 将其在 100 mJ/cm² 光下曝光, 并用 0.8%的碳酸钠显影,形成 15 μm 厚的防镀膜 28, 如图 25 所示。
- 25 (13)之后,将未形成防镀膜的部分在下列条件下电镀铜,形成 15 μm 厚的电镀铜膜 29,如图 26 所示。

[电镀水溶液]

硫酸 180 g/L 硫酸铜 80 g/L

添加剂(Atotech Japan 制造,

商品名为 Kaparasid GL) 1mL/L

[电镀条件]

4-

10

20

电流密度

时间

1 A/dm² 30 分钟

温度

室温

(14) 用 5% KOH 剥离和除去防镀膜 28 之后,用硫酸和过氧化 氢的混合液蚀刻,溶解并除去紧靠防镀膜 28 下面的化学镀膜 25,形成 由化学镀铜膜 25 和电镀铜膜 29 构成的 18 μm 厚的布线 30 (包括通孔 31),如图 27 所示。

- (15) 进行与第(6) 项相同的处理,形成 Cu-Ni-P 针形合金 构成的粗糙表面,并将该表面再进行 Sn 置换。
- (16) 重复第 (7) 至 (15) 项,形成上层布线,由此制成多层印刷电路板。
- (17) 如图 28 所示, 蚀刻作为表面层的布线所形成的 3 μm 厚的粗糙表面 32, 所用的蚀刻液含 10 份重的咪唑铜 (II) 络合物, 7 份重的乙醇酸和 5 份重的 Mech 公司制造的商品名为 "Mechetchbond"的 氟化钾, 通过输送辊喷涂该蚀刻液进行蚀刻。粗糙表面不用锡 (Sn)置换。

用 5000 倍的电子显微镜从正上方观察粗糙表面,证实如图 4 至 8 所示,平均有 11 个锚状凸起部分 1,11 个凹坑部分,平均 22 个隆起垄埂。

(18) 其中含有 50%环氧基团的溶解于 DMDG 中的 60 wt%由 Nippon Kayaku Co., Ltd 制造的甲酚酚醛清漆类环氧树脂(平均分子量为 4000)光敏低聚物 46.67 克,和溶于甲基乙基酮中的由 Yuka Shell Co., Ltd 制造的,商品名为 Epikote 1001 的 80 wt%双酚 A 型环氧树脂 15.0 克,和 Shikoku Kasei Co., Let 制造的 2E4MZ-CN 咪唑固化剂 1.6克,和作为光敏单体的多价丙烯酸单体 3 克,和由 Kyoeisha Kagaku Co., Ltd 制造的,DPE6A 的多价丙烯酸单体 1.5 克,和由 Sannopuco Co., Ltd 制造的 S-65 分散消泡剂 0.71 克加以混合,并添加由 Sannopuco Co., Ltd 制造的作为光引发剂的 2 克苯酮和由 Kanto Kagaku Co., Ltd 制造的作为光射的 0.2 克 Michler 酮,将制成的混合物粘度调节到 25℃下 2.0 Pa·s,而且,用 60 rpm 转速的 No. 4 转子和 6 rpm 转速的 No. 3

转子以 B-型粘度计测定粘度。

10

15

20

30

- (19) 如图 29 所示,将第(16)项中制成的多层印刷电路板的两个表面上涂 20 μ m 厚的防焊组合物 33。在 70℃经 20 分钟和 70℃经 30 分钟的干燥处理后,将绘有圆圈图形 34(掩模图形)的 5 mm 厚的掩模 35 放置其上,在 1000 mJ/cm² 的紫外线下曝光,并用 DMDG 显影,如图 30 所示。之后,将其热处理,在 80℃经 1 小时,100℃经 1 小时,120℃经 1 小时和 150℃经 3 小时,形成厚 20 μ m 的有 200 μ m 直径开口的防焊层 38,该开口用于焊盘部分 36(包括通孔及其接合部分 37),如 31 所示,由此制成印刷电路板。
- (20) 之后,将设有防焊层 38 的印刷电路板浸入 pH 值为 5,含 30 g/L 氮化镍,10 g/L 次磷酸钠,和 10 g/L 柠檬酸钠的化学镀镍溶液中 20 分钟,在开口部分 36、37 上形成 5 μ m 厚的镍镀层 40,如图 32 所示。而且,将印刷电路板浸入含 2 g/L 氰化金钾,75 g/L 的氯化铵,50 g/L 的柠檬酸钠,和 10 g/L 次磷酸钠的化学镀金溶液中,在 93 $\mathbb C$ 下浸 23 秒钟,在镍镀层 40 上形成 0.03 μ m 厚的金镀层 41。
 - (21)此后,上防焊层 38 的开口部分上印上焊膏,并在 200℃下回流,形成焊料凸点(焊料体)42,由此制成有焊料凸点的印刷电路板 43。该印刷电路板中配置有线宽为 75 μm 的常用布线部分和线宽为 50 μm 的细线布线部分,而细线布线部分分成线间距为 400 μm 的稀布线密度和线间距为 50 μm 的致密布线密度部分。

实施例 2

图 33 是印刷电路板 44 的剖视图。本例制造步骤与例 1 中的制造步骤基本相同,只是焊盘用的布线表面层的粗糙表面用金属层 51 覆盖,如步骤 (17) 中图 9 至图 12 所示。金属可用镍,用化学镀形成金属膜层。这样形成的镍层厚 0.04 μm。

本例中,在防焊层 38 上穿过镍层 51 上的镀镍层 52,及其上的镀金层 53 的开口部分上,形成焊料凸点 (焊料体) 54,如步骤 (18)至 (21)中图 33 所示。

实施例 3

本例与例 2 基本相同,只是用置换镀的锡层代替化学镀的镍层作为覆盖焊盘用的布线粗糙表面上的金属层。该锡层厚 0.03 μm。

实施例4

本例与例 2 基本相同,只是用化学镀锌层代替化学镀镍层作为覆盖焊盘用的布线粗糙表面的金属层。该锌层厚 0.05 μm。

实施例 5

本例与例 2 基本相同,只是用真空淀积的金属层代替化学镀镍层作为覆盖焊盘用的布线粗糙表面。该金属层用铁和钴制成,其厚度是0.05 μm。

实施例 6

例 1 的步骤 (1) 至 (14) 之后,用以下步骤制成图 34 所示印刷 电路板 45。

10

15

- (22) 重复例 1 的步骤 (6) 至 (14) ,再形成上层布线,制成多层布线电路板。经这些步骤制成的内层布线在附图中未画出。而且,图 34 中的印刷电路板最外层中的焊盘用的布线,用例 1 中步骤 (14) 形成的焊盘用的布线 30、31 示出。
- (23) 设有作为表面层的布线的印刷电路板用碱脱脂,软蚀刻,并用含氯化钯和有机酸的催化剂溶液处理,给出 Pd 催化剂。该催化剂活化后,将其浸入 pH 值为 9,含 3.2×10^{-2} mol/L 硫酸铜、 3.9×10^{-3} mol/L 硫酸镍、 5.4×10^{-2} mol/L 柠檬酸钠、 3.3×10^{-1} mol/L 次磷酸钠、和 1.1×10^{-4} mol/L 由 Nisshin Kagaku Kogyo Co., Ltd 制造的商品名为 Surfeel 465 的表面活性剂的化学镀溶液中。浸入 1 分钟后,每 4 秒钟振荡和摇晃 1 次,在布线 30、31 的表面上形成 Cu-Ni-P 针形合金构成的粗糙层 39。
- (24) 之后,在粗糙表面 39 上形成防锈层 108。用 1, 2, 3 苯并三唑作防锈剂。粗糙表面浸入含 15 wt % 的这种防锈剂的溶液中,在 45℃的温度下浸 1 分钟,并用水清洗,在粗糙层 39 上形成防锈层 108。
- (25) 此后,按例 1 的步骤 (18) 和 (19) 形成在焊盘部分 (包括通孔和其接合部分 37) 带有直径 200 μm 开口的厚 20 μm 防焊层,而制成印刷电路板。如图 34 所示。
- 而且,用 Kyushu Matsushita Co., Ltd 制造的 PC12F-G型等离子体清洁装置,用氧等离子体除去开口部分中的防锈剂和防焊层的残余化合物。印刷电路板放在真空中之后,在等离子体放电量为 1000W,

氧送入压力为 0.4 MPa、氧送入速度为 500 sec/M 的情况下,进行这种等离子体处理,处理 2 分钟。

- (26) 此后,经此等离子体处理过的电路板按例 1 的步骤(20)和(21)处理,在开口部分 36、37 上形成化学镀镍层 55 和化学镀金层 56,如图 34 所示,由此制成有焊料凸点 57 的印刷电路板 45。
- (27) 用刨刀把该印刷电路板分割成适当大小, 经检测步骤检查印刷电路板的短路和断线, 获得所需的印刷电路板。而且, 在形成产品识别字母的印刷字母步骤中, 或为改善防焊层质量, 可适当加上用氧、四氯化碳之类的等离子体处理的工艺。
- (28) 此后,通过适当的固定装置,把多层印刷电路板的焊料凸点置于有电路板标记的 IC 芯片的相应凸点上,并对焊料凸点进行回流焊,使焊料凸点与 IC 芯片的凸点结合。之后,在 IC 芯片与印刷电路板之间从下填入填充树脂,制成连接到 IC 芯片上的印刷电路板。

10

15

20

25

30

实施例7

本例与例 6 基本相同,只是以蚀刻液蚀刻形成粗糙表面,蚀刻液含 10 份重的咪唑铜 (II) 络合物,7 份重的乙醇酸,5 份重的氯化钾,即 Mech 公司制造的商品名为 "Mechetchbond"的氯化钾。在用辊输送的情况下进行喷涂,制成 3 μm 厚的粗糙表面。之后,用与例 6 相同的防锈剂,在室温下喷涂,在粗糙表面上形成防锈层。

实施例8

本例与例 6 基本相同,只是用 NaOH($10\,g/L$),NaClO₂($40\,g/L$)和 Na₃PO₄($6\,g/L$)作氧化浴(石墨化浴),用 NaOH($10\,g/L$)和 NaBH₄($6\,g/L$)作为还原浴,进行石墨化 – 还原处理,生成最大高度为 $3\,\mu$ m的粗糙表面。此后,在两只表面上用辊涂器涂 $10\,$ wt % 的甲苯基三唑作为防锈剂,在粗糙表面上形成防锈层。

实施例 9

图 35 是本例中的印刷电路板 46 的局部剖视图。用与例 6 相同的方式制成该印刷电路板,只是在粗糙层 39 形成后用置换镀形成 0.03 μm 厚的锡层 109, 之后, 把焊盘用的布线上锡层 109 浸入含 10 wt 8 甲苯基三唑作为防锈剂的溶液中,在 50℃浸 1 分钟,在锡层 109 上形成防锈层 110。

实施例 10

本例与例 6 基本相同,只是用蚀刻液蚀刻形成最大高度为 3 μm 的粗糙表面,蚀刻液含 10 份重咪唑铜(II)络合物,7 份重乙醇酸,和 5 份重由 Mech 公司制造的,商品名为"Mechetchbond"的氯化钾。在用辊输送时喷涂蚀刻液进行蚀刻。在粗糙表面上用化学镀形成 0.04 μm 厚的镍层。此后,把镍层浸入含 5 wt % 1, 2, 3 - 苯并三唑和 5 wt % 甲苯基三唑的作为防锈剂的溶液中,在 55℃浸 45 秒,在粗糙表面上形成防锈层。

<u>实施例 11</u>

10

30

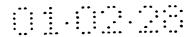
本例与例 6 基本相同,只是用 NaOH(10 g/L),NaClO₂(40 g/L)和 Na₃PO₄(6 g/L)作氧化浴(石墨化浴)和 NaOH(10 g/L)和 NaBH₄(6 g/L)作还原浴,进行石墨化-还原处理,形成最大高度为 3 μm 的粗糙表面。之后,在生成的粗糙表面上溅射形成 0.05 μm 厚的锌层,并在其上于室温下喷涂含 5 wt%的 1, 2, 3-苯并三唑和 5 wt%的甲苯基三唑的作为防锈剂的溶液形成防锈层。

对比例1、2

这些对比例基本与例 1 相同。但是,对比例 1 中,用 NaOH(10 g/L),NaClO₂ (40 g/L) 和 Na₃PO₄ (6 g/L) 作氧化浴 (石墨化浴),和 NaOH (10 g/L) 和 NaBH₄ (6 g/L) 作还原浴,进行石墨化 – 还原处理,在布线上形成粗糙表面作为表面层。而在对比例 2 中,是用 pH 值为 9,含 3.2×10^{-2} mol/L 硫酸铜、 3.9×10^{-3} mol /L 硫酸镍、 5.4×10^{-2} mol/L 络合剂、 3.3×10^{-1} mol/L 次磷酸钠和 1.1×10^{-4} mol/L 由 Nisshin Kagaku Kogyo Co., Ltd 制造的商品名为 Surfeel 465 的表面活性剂的化学镀溶液在布线上形成由 Cu – Ni – P 针形合金构成的粗糙层作为表面层。像例 1 一样,对比例 1 和 2 的印刷电路板中形成有常用的布线部分和细线布线部分以及稀布线密度部分和致密布线密度部分。

对比例3

本例与例 2 基本相同,只是用 NaOH(10 g/L),NaClO₂(40 g/L)和 Na₃PO₄(6 g/L)作氧化浴(石墨化浴),和 NaOH(10 g/L)和 NaBH₄(6 g/L)作还原浴,进行石墨化 - 还原处理,在布线上形成粗糙层作为表面层。本例中,像例 1 一样,形成常用的布线部分和细线布线部



分,以及稀布线密度部分和致密布线密度部分。

对比例 4

本例与例 2 基本相同,只是用 pH 值为 9,含 3.2×10^{-2} mol/L 硫酸 铜、 3.9×10^{-3} mol /L 硫酸镍、 5.4×10^{-2} mol/L 络合剂、 3.3×10^{-1} mol/L 次磷酸钠和 1.1×10^{-4} mol/L 由 Nisshin Kagaku Kogyo Co., Ltd 制造的商品名为 Surfeel 465 的表面活性剂的化学镀液在布线上形成由 Cu – Ni – P 针形合金构成的粗糙层作表面层。本例中与例 1 相同,形成常用的布线部分和细线布线部分,以及稀布线密度部分和密布线密度部分。

对比例 5

本例与例 6 基本相同,只是粗糙表面不涂防锈剂。

对比例 6

本例与例7基本相同,只是用蚀刻液蚀刻形成最大高度为3µm的粗糙表面,所用蚀刻液含10份重味唑铜(II)络合物,7份重乙醇酸和5份重由 Mech 公司制造的商品名"Mechetchbond"的氯化钾。在用辊输送时喷涂蚀刻液进行蚀刻,粗糙表面上不涂防锈剂。

防焊层的剥离试验

10

15

20

例 1 和对比例 1 和 2 制成的印刷电路板,在形成防焊层后和在热循环条件下进行可靠性试验后进行防焊层的剥离试验。比较稀布线密度部分和密布线密度之间布线出现的连续性损坏,并测试开口部分底部残留的有机物。结果列于表 1 中。

表 1

评估部分	实施例1	对比例 1	对比例 2
布线密度 - 稀	无	无	无 .
布线密度 - 密	无	无	无
布线密度 - 稀	无	无	无
布线密度 - 密	无	无	无
布线密度 - 稀	无	无	无
布线密度 - 密	无	无	有
通孔底部	无	无	有
	布线密度 - 稀 布线密度 - 密 布线密度 - 稀 布线密度 - 密 布线密度 - 稀	布线密度 - 稀 无 布线密度 - 密 无 布线密度 - 稀 无 布线密度 - 密 无 布线密度 - 稀 无 布线密度 - 帝 无	布线密度 - 稀 无 布线密度 - 密 无 布线密度 - 稀 无 布线密度 - 密 无 布线密度 - 稀 无 布线密度 - 帝 无 布线密度 - 帝 无

^{*1:}用50倍的显微镜观察到的。

- *2:+120℃和 -20℃的热循环试验重复 100 小时后,用 50 倍的显微镜 观察防焊层。
- *3:用 5000 倍的电子扫描显微镜观察。
- 如表 1 所示,例 1 的印刷电路板中,未出现防焊层剥离,布线之间未出现连续损坏,未看到有机残留物。对比例 1 的印刷电路板中,热循环试验后稀布线密度部分出现剥离,而在对比例 2 中布线之间有连续性损坏,并在开口部分底部看到有机残留物。

防焊层和焊料凸点的剥离试验

例2至5和对比例3和4的印刷电路板,在焊料凸点形成后,并在热循环条件下可靠性试验后,检测防焊层和焊料凸点的剥离、龟裂等,并测试焊料凸点的剪切强度,用检验装置进行连续试验,以判断是否有断线和短路。结果列于表2中。

表 2

	评估项目 判断		实施例				对比例	
项目		判断	2	3	4	5	3	4
	防焊状态	有无剥离*2	无	无	无	无	有	无
焊料	焊料凸点剥	有无剥离和	无	无	无	无	无	无
凸点	离	龟裂*2	/6	76	, · · · · ·			
形成	连续性测试	监测结果*3	好	好	好	好	好	好
后	焊料凸点剪	剪切强度	2.00	2.00	2.00	2.00	1.60	2.00
	切强度	$[kgf/cm^2]*4$	2.00	2.00				
	防焊状态	有无剥离*2	无	无	无	无	无	无
可靠	焊料凸点剥	有无剥离和	无	无	无	无	无	有
性试	离	龟裂*2	,,,					ļ
验后	连续性测试	监测结果*3	好	好	好	好	坏	坏
*1	焊料凸点的	剪切强度	1.90	1.90	.90 1.90	1.90	1.50	1.60
	剪切强度	[kgf/cm ²]*4			1.70			

- *1:135℃经3分钟,-65℃经3分钟在液体槽中热循环重复1000次后测得的。
- *2:用50倍的显微镜观察切割部分。

- 5 *3: 焊料凸点与BGA 焊盘之间证实有连续性。在接触电阻不大于 1μΩ的情况下连续性好,但在接触电阻超过 1μΩ的情况下连续性坏。
 - *4:拉力试验机的顶部接到焊料凸点垂直向上拉扯,当焊料凸点被拔 出时,读出该拉力试验机的数值。
 - 如表 2 所示,与对比例 3 和 4 印刷电路板相比,例 2 至 5 的印刷电路板中,防焊层和焊料凸点没出现剥离和龟裂,焊料凸点有优异的连续性和剪切强度。而且,防焊层与焊料凸点之间保持了足够的强度,可靠性试验后,没有出现断线和短路。
- 而且,在焊料凸点形成后,并在热循环条件下进行可靠性试验后, 15 检测例 6 至 11 和对比例 5 和 6 的印刷电路板的防焊层和焊料凸点是否 剥离,龟裂等,并测试焊料凸点的剪切强度,和用检验装置检测连续 性,以判断是否有断线和短路。结果列于表 3 和 4 中。

表 3

项目	评估项目	判断	实施例				
			6	7	8	9	
	防焊状态	有无剥离*2	无	无	无	无	
焊料	us Li n i zi it	有无剥离和龟	无	无	无	无	
凸点	焊料凸点剥离	梨*2				. / .	
形成	连续性测试	监测结果*3	好	好	好	好	
后	焊料凸点的剪切	剪切强度	1.96	1.99	2.06	2.15	
	强度	[kgf/cm ²]*4	1.90	1.99	2.00	2.13	
可靠	防焊状态	有无剥离*2	无	无	无	无	
性试	有无	有无剥离和龟	无	无	无	无	
验后	焊料凸点剥离	裂*2					
*1	连续性测试	监测结果*3	好	好	好	好	
	焊料凸点的剪切	剪切强度	1.97	97 1.95	1.95 2.05	2.15	
	强度	[kgf/cm ²]*4					

- *1:135℃经 3 分钟,和 -65℃经 3 分钟在液体槽中热循环重复 1000 次后测试。
- *2:用50倍的显微镜观察切割部分。
- *3:证实焊料凸点与BGA焊盘之间有连续性。接触电阻值不大于1μΩ的情况下连续性好,接触电阻值超过1μΩ的情况下连续性坏。
 - *4: 拉力试验机的顶部接于焊料凸点并垂直向上拉扯, 当焊料凸点被拔出时读出的拉力试验机上数值。

01-02-25

表 4

項目	评估项目	判断	实施例		对比例	
			10	11	5	6
	防焊状态	有无剥离*2	无	无	有	无
焊料 凸点	焊料凸点剥离	有无剥离和龟 裂*2	无	无	无	无
形成	连续性测试	监测结果*3	好	好	好	坏
后	焊料凸点的剪切 强度	剪切强度 [kgf/cm ²]*4	2.15	2.08	1.32	1.41
可靠	防焊状态	有无剥离*2	无	无	无	无
性试验后	焊料凸点剥离	有无剥离和龟 裂*2	无	无	无	有
*1	连续性测试	监测结果*3	好	好	坏	坏
	焊料凸点的剪切 强度	剪切强度 [kgf/cm ²]*4	2.15	2.06	1.28	1.37

- *1:135℃经 3 分钟,和 -65℃经 3 分钟在水槽中热循环重复 1000 次 后测试。
- *2:用50倍的显微镜观察切割处。
- 5 *3:证实焊料凸点与BGA焊盘之间有连续性。接触电阻值不大于 1μΩ的情况下连续性好,接触电阻值超过 1μΩ的情况下连续性坏。
 - *4:拉力试验机的顶部接于焊料凸点,并向上垂直拉扯,当焊料凸点被拔出时,读出拉力机上数值。
- 10 用 50 倍的显微镜观察防焊层的开口部分时,在对比例印刷电路板中看到了树脂残留物,而在本发明例印刷电路板中没看到树脂残留物。而且,如表 3 和 4 所示,与对比列 5 和 6 印刷电路板相比,例 6 至 11 的印刷电路板中,防焊层和焊料凸点没出现剥离和龟裂,而且焊料凸点的连续性和剪切强度均很优异。而且,甚至在可靠性试验后,防焊 层与焊料凸点之间也保持足够的强度,未出现断线和短路。

工业实用性

如上所述,按本发明的印刷电路板,焊盘用的布线表面上形成有

给定形状的粗糙表面,防焊层经粗糙表面紧贴其上,在形成焊料凸点部分中的防焊层除去时,即使是细线布线和布线密度稀时也能使布线与防焊层之间保证有足够的粘接性能,使布线与防焊层的接触面积减小。

按本发明的印刷电路板,形成防焊层的树脂残留物不会留在露出用于形成焊料凸点的开口部分的粗糙表面上,对紧靠焊料凸点下的金属有优异的粘接性能,形成焊料凸点部分中不会出现连续性损坏。

而且,按本发明的印刷电路板,用金属层覆盖焊盘用的布线粗糙 表面,能保持对防焊层和对紧靠焊料凸点下的金属有优良的粘接强度 10 和粘接性能,因而使焊料凸点的强度明显增大并防止焊料凸点脱落。

而且,按本发明的印刷电路板,用防锈层保护焊盘用的布线的粗糙表面,以防止焊盘用的布线损坏,保持对防焊层和焊盘有优异粘接性的粗糙表面的形状,当用于焊盘的布线是用细线布线按稀布线密度构成时,也能增强布线与防焊层之间的粘接性能,甚至当形成焊料凸点部分露在高温高压下时,由于布线牢固地粘到防焊层上而无剥离,因此形成焊料凸点部分中也不会出现连续性损坏。

而且,按本发明的印刷电路板,焊盘用的布线的粗糙表面,用给定的金属制成防锈层用的金属覆盖层,并用防锈层保护,所以,即使当部分防锈层形成开口,用于构成焊盘时,焊盘用的布线表面能保持对焊盘有优异粘接性的形状,用于防焊层的树脂不会留在开口部分中。能提高焊盘用的布线与防焊层之间,和布线与焊盘之间的粘接强度和粘接性能。能形成对紧靠焊料凸点下的金属有优异粘接性能的焊料凸点。

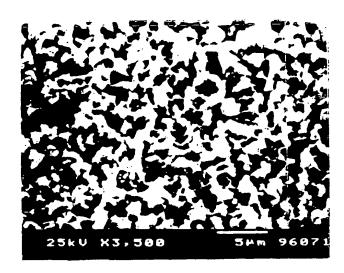


图 1

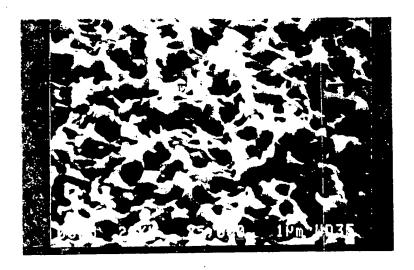
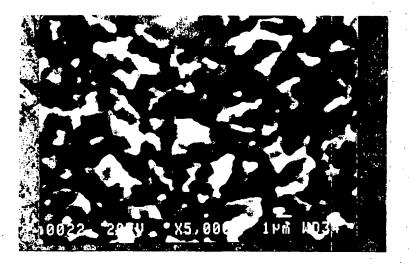
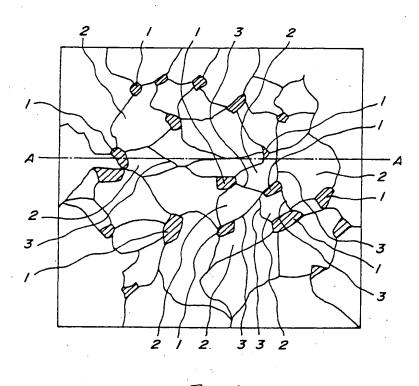


图 2





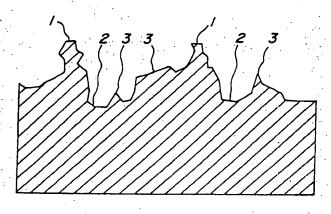


图 :

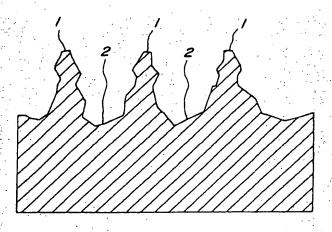
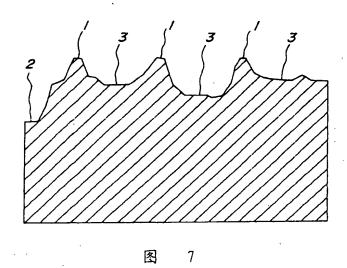
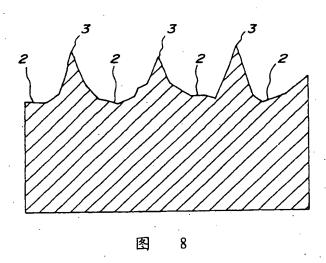
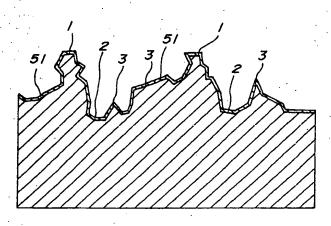


图 (







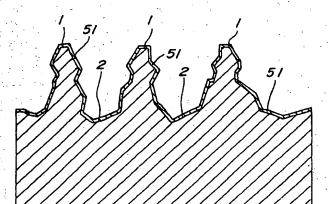
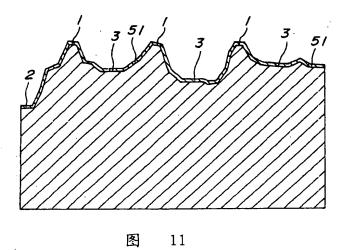
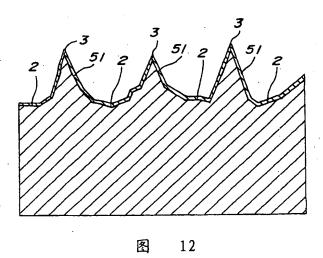


图 10





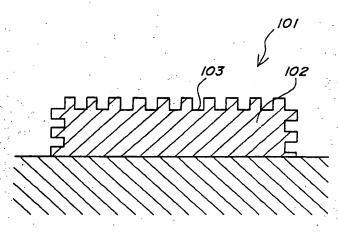


图 13

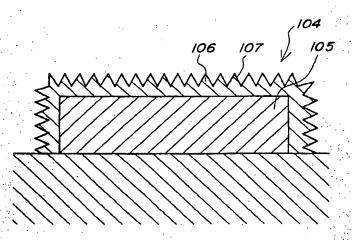
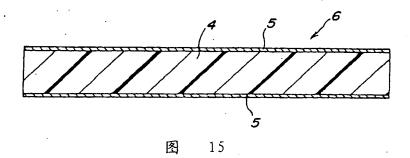
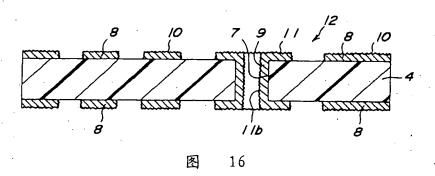


图 14





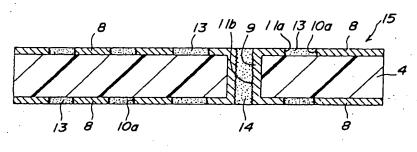
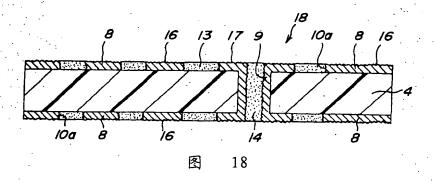
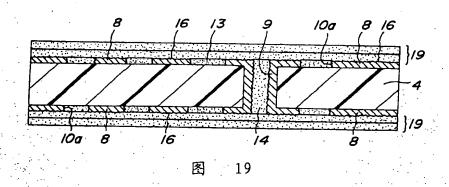


图 17





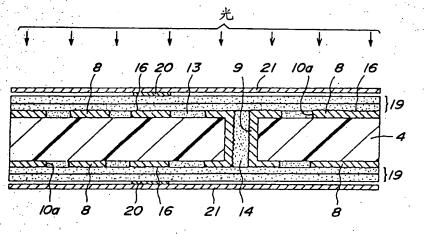
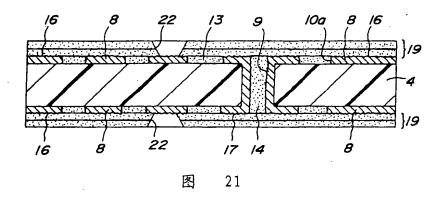
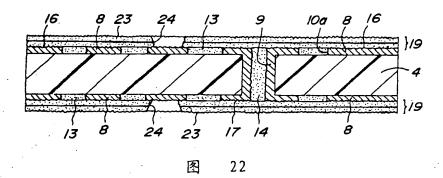


图 20





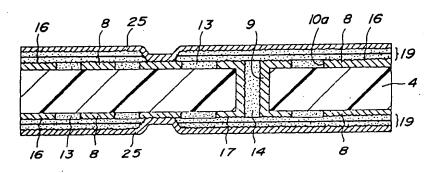
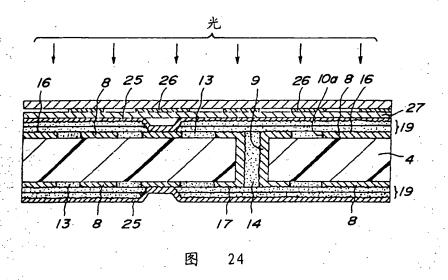
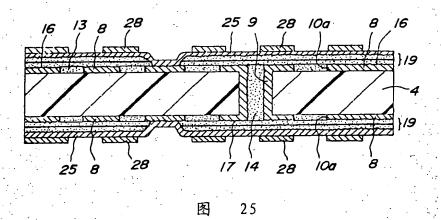
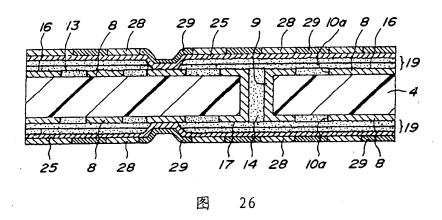
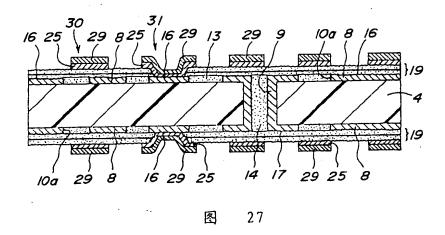


图 23









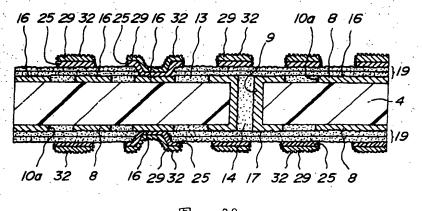


图 28

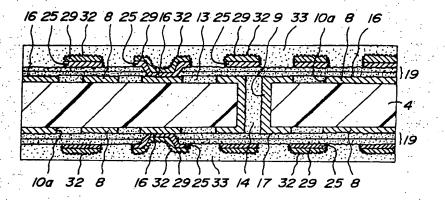
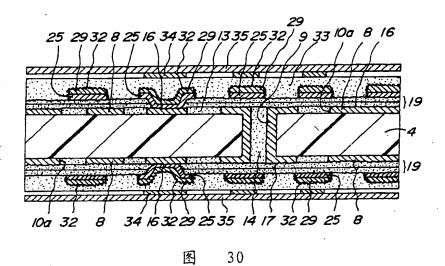
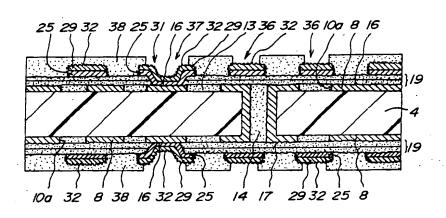
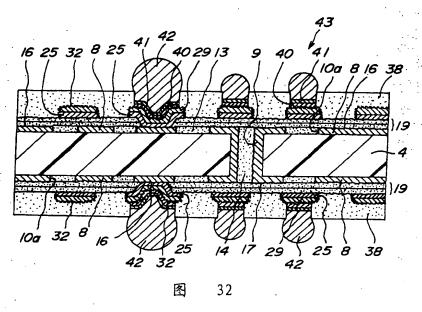


图 29







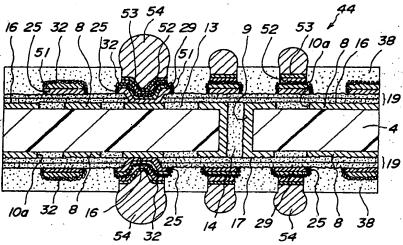
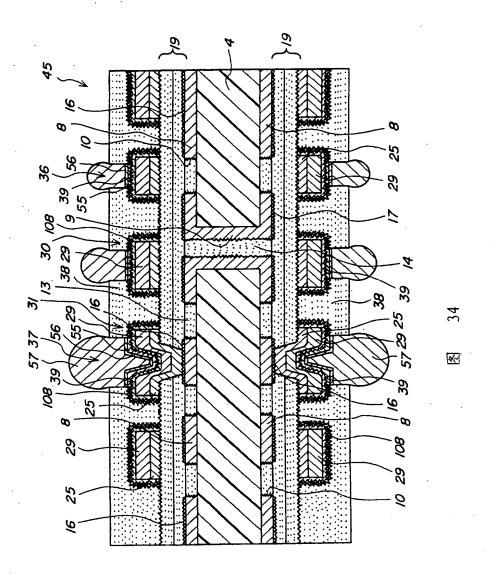


图 33 16



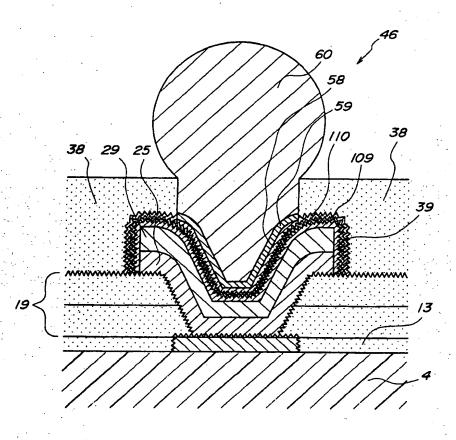
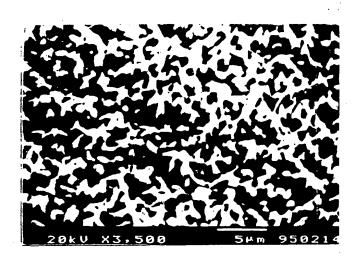


图 35



知识产权出版社出版 ISBN 7-980008-04-9